

SÉRIE A, N° 1500

N° D'ORDRE :

2367

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. A.-F. DAMANSKY

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'ESTÉRIFICATION DE L'AMIDON
ET DE SES PRODUITS DE DÉGRADATION.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 Juillet devant la Commission d'examen.

MM. GEORGES URBAIN ... *Président.*

M. JAVILLIER..... } *Examineurs.*
FRANCIS PERRIN..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1934

SÉRIE A, N° 1500

N° D'ORDRE :

2367

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. A.-F. DAMANSKY

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'ESTÉRIFICATION DE L'AMIDON
ET DE SES PRODUITS DE DÉGRADATION.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juillet devant la Commission d'examen.**

MM. GEORGES URBAIN ... *Président.*

M. JAVILLIER..... }
FRANCIS PERRIN..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1934

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du globe.

Professeurs honoraires	{	H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.
		H. LEBESGUE.	GOURSAT.
		A. FERNBACH.	WALLERANT.
		A. LEDUC.	GUILLET.
		Émile PICARD.	PÉCHARD.
		Rémy PERRIER.	FREUNDLER.

PROFESSEURS

P. JANET.....	† Électrotechnique générale.	G. BRUHAT.....	Physique.
G. BERTRAND.....	† Chimie biologique.	E. DARMOIS.....	Physique.
M ^{me} P. CURIE.....	† Physique générale.	A. DEBIERNE.....	Radioactivité.
M. CAULLERY.....	† Zoologie (Évolution des êtres organisés).	A. DUFOUR.....	† Physique (P. C. N.).
G. URBAIN.....	† Chimie générale.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
Émile BOREL.....	† Calcul des probabilités et Physique mathém.	A. GUILLIERMOND.	† Botanique (P. C. N.).
L. MARCHIS.....	† Aviation.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
Jean PERRIN.....	† Chimie physique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
H. ABRAHAM.....	† Physique.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
E. CARTAN.....	† Géométrie supérieure.	H. MOUTON.....	Chimie physique.
M. MOLLIARD.....	† Physiologie végétale.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
L. LAPICQUE.....	† Physiologie générale.	Henri VILLAT.....	† Mécanique des fluides et applications.
E. VESSIOT.....	† Théorie des fonctions et théorie des transformations.	Ch. JACOB.....	† Géologie.
A. COTTON.....	† Physique.	P. PASCAL.....	† Chimie minérale.
J. DRACH.....	† Analyse supérieure.	M. FRÉCHET.....	† Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Charles FABRY.....	† Physique.	E. ESCLANGON.....	† Astronomie.
Charles PÉREZ.....	† Zoologie.	M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.
Léon BERTRAND..	† Géologie structurale et géologie appliquée.	H. BEGHIN.....	† Mécanique physique et expérimentale.
R. LESPIEAU.....	† Théories chimiques.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
E. RABAUD.....	† Biologie expérimentale.	PAUTEENIER.....	Physique (P. C. N.).
É. BLAISE.....	† Chimie organique.	De BROGLIE.....	† Théories physiques.
P. PORTIER.....	† Physiologie comparée.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
P.-A. DANGEARD..	† Botanique.	P. JOB.....	Chimie générale.
V. AUGER.....	† Chimie appliquée.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	PRENANT.....	Zoologie.
Paul MONTEL.....	† Mécanique rationnelle.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
P. WINTREBERT..	† Anatomie et histologie comparées.	BOHN.....	Zoologie (P. C. N.).
L. BLARINGHEM..	† Botanique.	COMBES.....	Sciences natur. (P. C. N.).
O. DUBOSCQ.....	† Biologie maritime.	GARNIER.....	Mécanique rationnelle.
G. JULIA.....	† Mécanique analytique.	PÉRÉS.....	Mécanique des fluides.
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. N.).
A. MICHEL-LÉVY..	Pétrographie.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
H. BÉNARD.....	† Mécanique expérimentale des fluides.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
A. DENJOY.....	† Calcul différentiel et calcul intégral.	M. CURIE.....	Physique (P. C. N.).
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et géologie dynamique.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
Eugène BLOCH....	† Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	Mathématiques.
		G. GAULT.....	Chimie (P. C. N.).
		GROZE.....	Physique.
		DUPONT.....	Chimie (P. C. N.).
		LANQUINE.....	Géologie.

Secrétaire..... R. UNIV. A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A Monsieur D. Hr. TASITCH

A Monsieur le Professeur E. AUBEL

Chef du laboratoire de Biochimie
à l'Institut de Biologie physico-chimique.

Hommage de reconnaissance.

RECHERCHES SUR L'ESTÉRIFICATION DE L'AMIDON ET DE SES PRODUITS DE DÉGRADATION

Par M. A.-F. DAMANSKY

INTRODUCTION

La connaissance des holosides naturels a une grande importance biologique et pratique, mais leur étude présente de grandes difficultés expérimentales.

Les holosides sont des substances qui se trouvent surtout dans le monde végétal.

On peut les diviser en deux groupes :

1^o Holosides cristallisés ;

2^o Holosides colloïdaux.

Le premier groupe est bien connu, tandis que le second l'est beaucoup moins.

Nous nous efforcerons dans cette étude de l'amidon, de rapprocher le second groupe du premier.

Avant de donner les résultats de nos travaux, nous allons décrire brièvement les propriétés de l'amidon.

L'amidon est amorphe. Il n'a point d'odeur, ni de saveur sucrée ; il n'est pas soluble dans l'eau froide et jusqu'à ce jour on n'a pu lui trouver aucun solvant. Dans l'eau chaude, le grain d'amidon se gonfle en donnant de l'empois. L'amidon se colore en bleu par l'iode dissous dans l'iodure de potassium. Le chauffage fait disparaître la coloration qui

réapparaît cependant après refroidissement. L'amidon ne réduit pas la liqueur cupro-potassique et ne donne pas de réaction avec la phénylhydrazine.

Le produit extrême de l'hydrolyse de l'amidon est le glucose; les produits intermédiaires sont l'amylose, les dextrines et le maltose. On les distingue par leur pouvoir rotatoire, leur pouvoir réducteur et par leur solubilité dans l'eau. On les sépare par des alcools de titres différents.

On sait que l'amidon est un produit de l'assimilation chlorophyllienne, et généralement, avec Bayer et Willstaetter, on admet que l'aldéhyde formique est le premier produit formé par l'action catalytique du pigment chlorophyllien, en libérant de l'oxygène. Cet aldéhyde se condense en sucre et enfin se transforme en amidon.

On considère également d'après Maquenne et Roux que l'amidon naturel est composé de deux substances : l'amylose et l'amylopectine.

Grusewska (1) fut la première à donner une méthode chimique qui permette leur séparation. Depuis, de nombreux chimistes ont essayé de connaître la structure de ces corps et ont proposé de nouvelles méthodes de séparation.

Les chiffres obtenus par ces diverses méthodes ne concordent pas entre eux; la quantité d'amylopectine que contiendrait l'amidon naturel serait variable suivant la technique employée et pourrait passer de 13 à 80 o/o.

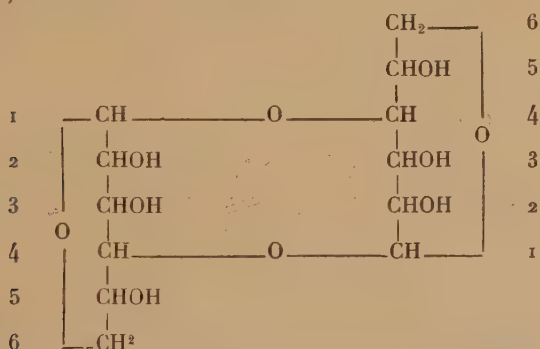
Ces résultats nous conduisent naturellement à nous demander s'il existe vraiment dans l'amidon naturel deux corps, dont les propriétés physiques et chimiques sont différentes, ou, plutôt, si il n'y en aurait pas qu'un seul qui se transformerait en partie au cours même de son obtention industrielle, au cours, par exemple, de la fabrication de la fécule de pomme de terre.

On a longtemps pensé que l'amidon était formé par une longue chaîne de groupe hexose et qu'il était un anhydride de glucose de formule globale $(C^6H^{10}O^5)_x$.

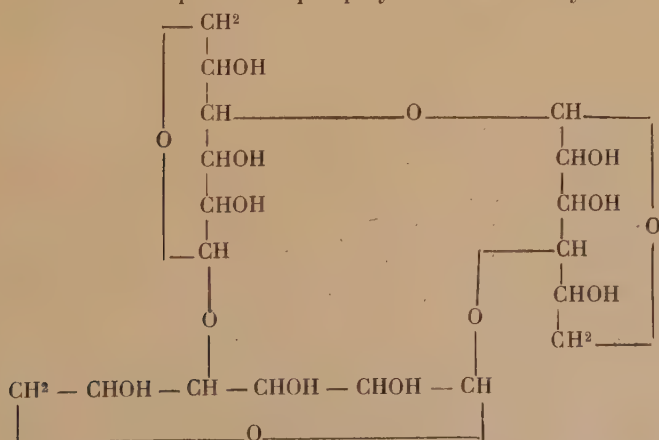
On pense actuellement, d'après les travaux de Karrer, de Pictet et de Pringsheim, que l'amidon est un polymère de polyamyloses primaires.

C'est ainsi, par exemple, que Pringsheim (2) considère l'amylopectine comme un polymère d'un trihexosane et l'amylose, comme un polymère d'un dihexosane.

Dans ce cas on devrait admettre que, dans le grain d'amidon, sont rassemblés des complexes formés de dihexosanes et de trihexosanes, et la structure de l'amylose et de l'amylopectine, seraient les suivantes :



Dihexosane qui donne par polymérisation l'amylose.



Trihexosane qui donne par polymérisation l'amylopectine.

Pendant l'hydrolyse des hexosanes en maltose, le pont oxydique en 1-6 se transformerait en pont 1-4.

Mais les travaux qui permettent une telle conclusion, outre qu'ils ne correspondent pas aux connaissances actuelles de la structure des oses, ne sont pas à l'abri de toute critique et nous les retrouverons au cours de notre exposé.

D'après Samec (3) (4) (5), l'amylopectine est un ester phosphorique d'un hydrate de carbone et le phosphore seul le distinguerait de l'amylose.

L'amylopectine ne contient guère que 0,1 0/0 de phosphore et ceci nous obligerait à la considérer comme formée de longues chaînes de groupes d'anhydrides de glucose $(C^6H^{10}O^5)_x$.

Son poids moléculaire serait de 130 000 à 140 000. En la chauffant dans l'eau, on obtiendrait suivant le temps de chauffage des produits intermédiaires de poids moléculaires variant entre 113 000 et 2 000. Ce corps de poids égal à 2 000 serait la « molécule élémentaire » de l'amidon.

Samec prétend aussi avoir fait la synthèse de l'amylopectine en partant de produits intermédiaires et d'oxychlorure de phosphore. Jusqu'ici, cette synthèse n'a pu être confirmée. A part la présence de phosphore dans l'amidon on ne peut rien retenir des travaux de Samec.

Nous distinguerons l'amylopectine de l'amylose en nous basant sur des faits tout à fait différents et nous considérerons le phosphore, ainsi que la silice qu'on trouve toujours dans des cendres, comme des impuretés de l'amidon.

On a également essayé de connaître la structure de l'amidon par l'étude des diagrammes de diffraction des rayons X. Cette étude n'a pas encore donné tous les résultats qu'on est en droit d'attendre. Mais, si les systèmes colloïdaux et cristallins sont réversibles et si les corps sont amorphes parce qu'ils ont des particules élémentaires non orientées, comme le croit Weimarn (6), on peut espérer que les rayons X nous aideront un jour à mieux connaître la structure de l'amidon,

quand nous aurons la possibilité d'orienter ces particules.

Dans notre travail nous cherchons à éclaircir le problème de la structure de l'amidon par voie purement chimique. Nous étudions l'estérification de l'amidon et de ses produits de dégradation, et leur récupération par saponification. Nous avons pour cela élaboré des méthodes qui ne modifient pas la structure des produits initiaux, ce qui n'est pas le cas dans la plupart des travaux de nos devanciers.

Le travail a été effectué à l'Institut de Biologie physico-chimique (Fondation Edmond de Rothschild).

Je tiens à remercier M. W. S. Reich qui par ses conseils nombreux et éclairés a beaucoup facilité ma tâche.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à M. le professeur G. Urbain, membre de l'Institut, qui a bien voulu s'intéresser à mon travail.

Je remercie M. Jean Perrin, membre de l'Institut, M. André Mayer, professeur au Collège de France et M. Pierre Girard, administrateur de l'Institut de Biologie physico-chimique. Je veux également exprimer toute ma reconnaissance à M. le professeur M. Javillier qui a rapporté cette thèse et à M. F. Perrin, Maître de conférence, qui a accepté de faire parti du jury.

CHAPITRE PREMIER

I. — TECHNIQUES ANALYTIQUES

1. MÉTHODES D'ANALYSE CHIMIQUE. — Au cours de ce travail, il a été nécessaire de faire des dosages d'azote, de phosphore, de carbone, d'hydrogène et de chlore. Les méthodes diffèrent suivant les propriétés des substances dans lesquelles ces éléments doivent être dosés.

Azote. — Nous avons dosé l'azote, d'après la méthode de Kjeldahl. Le principe de ce procédé repose sur la destruction de la substance azotée par l'acide sulfurique concentré en présence d'un catalyseur et la transformation de tout l'azote à l'état de sel ammoniacal. Pour les substances qui ne contiennent pas de dérivés de la pyridine nous employons la méthode classique au bisulfate de potassium et au sulfate de cuivre et nous titrons par des solutions N/50 en présence de rouge de méthyle. Pour les substances qui contiennent de la pyridine nous faisons les destructions en présence de mercure et titrons par des solutions N/20 en présence d'héliantine.

Phosphore. — Nous avons dosé le phosphore d'après les méthodes de Lorenz (7) et de Kuhn (8) en les modifiant un peu. On met 150-200 mg. de substance dans un ballon à long col avec 2 cm³ d'acide sulfurique $D = 1,84$ et 4-5 gouttes d'acide nitrique. Au début, on chauffe très lentement à feu nu, avec une petite flamme. Pendant l'opération, on ajoute encore 5-7 gouttes d'acide nitrique, et quand la destruction est presque terminée, on laisse refroidir et on ajoute 4-5 gouttes d'eau oxygénée 30 o/o. On chauffe

alors plus fortement jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de vapeurs d'anhydride sulfurique, puis on laisse refroidir.

On reprend le contenu dans un b cher, on ajoute 2 cm³ d'une solution de 30 cm³ d'acide sulfurique $D = 1,84$ dans un litre d'acide nitrique $D = 1,19-1,21$   la température de 21^o et on amène le volume à 15 cm³ avec de l'eau, en agitant lentement. On laisse ensuite 15 minutes au bain-marie bouillant. On ajoute alors à l'aide d'une burette 15 cm³ de la solution indiquée par Kuhn ⁽¹⁾.

On laisse reposer 3 minutes, puis on agite lentement 30 secondes et on laisse déposer 36 heures, dans la glacière. Ensuite on filtre sur filtre de verre Iéna G4. On lave le résidu une fois avec une solution de nitrate d'ammonium à 2 o/o refroidie à 0^o, deux fois avec de l'alcool à 50 o/o refroidi à 0^o, une fois avec de l'alcool absolu et une fois avec de l'acétone pure. Après quoi, on met sous vide de 3-4 mm., on pèse et on calcule le poids de phosphore en adoptant pour le rapport du phosphore au phosphomolybdate, la valeur 0,014524.

Chlore. — Nous avons dosé le chlore d'après la méthode de Baubigny et Chavanne (9).

Après décomposition complète des substances organiques halogénées par l'acide sulfurique concentré et le bichromate de potassium, le chlore se dégage   l'état gazeux. On le fait passer dans une solution alcaline de sulfite de sodium. Le chlore retenu y est dosé volumétriquement ainsi :

On vide l'appareil à boules et on le lave soigneusement avec 30-40 cm³ d'eau. La solution est acidifiée franchement au tournesol par l'acide nitrique à 30 o/o. On chauffe ensuite lentement jusqu'au moment où il n'y a plus d'anhydride sulfureux, puis on fait bouillir pendant 2 minutes. Pour

⁽¹⁾ 150 g. de molybdate d'ammonium pulvérisé sont dissous dans 400 cm³ d'eau bouillante. Après refroidissement, on verse lentement en agitant continuellement dans 50 g. de sulfate d'ammonium dissous dans 450 cm³ d'acide nitrique $D = 1,40$, ensuite on amène à un litre. Filtrer et garder à 0^o dans un flacon de verre jaune.

faire le dosage on neutralise par le carbonate de calcium selon la méthode de Ruoss (1) et on titre par le nitrate d'argent N/10 en présence de chromate de potassium. 1 cm³ de NO³Ag n/10 correspond à 0,003546 g. de chlore.

Carbone. — Nous avons dosé le carbone par deux méthodes :

La première, d'après Ladenburg (11) et Messinger (12), permet de doser par voie humide le carbone des corps les plus difficiles à brûler. Nous chauffons la substance à analyser avec un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique concentré et nous faisons passer le gaz carbonique formé dans un tube court à combustion, sur de l'oxyde de cuivre et du chromate de plomb. Ce tube est chauffé par un brûleur Finkener pour transformer en gaz carbonique l'oxyde de carbone que donnent certaines substances.

La deuxième méthode que nous avons employée est celle H. Ter Meulen et J. Heslinga (13).

Cendres. — Nous avons déterminé le poids des cendres à la température de 600° à 650° dans un four électrique.

2. PRÉPARATION DES RÉACTIFS. — La pyridine après avoir été fractionnée dans le vide (dans un appareil rodé) sur l'anhydride phosphorique ou sur la potasse caustique solide est traitée par 5 o/o de son poids de carbonate de potassium à 140°. Avant de l'employer, on la redistille.

L'anhydride acétique a été fractionné dans le vide sur l'acétate de sodium séché à 140°. On ajoute ensuite 0,5 o/o de carbonate de potassium pour neutraliser l'acide acétique présent.

Le chloroforme, l'alcool, l'éther, le tétrachlorure de carbone ont été purifiés d'après Th. Weil et Cornubert (14).

Nous avons préparé le chlorure de cinnamyle d'après Claisen et Antweiler (15) et nous l'avons purifié d'après Rupe (16). Point de fusion : trouvé au bloc Maquenne 35°, indiqué 35°.

II. — PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

Au cours de ce travail, nous avons été obligé, d'une part de préparer quelques substances et d'autre part d'en purifier quelques autres.

Fécule. — Nous avons travaillé avec la fécule de pomme de terre (Groult) préalablement dégraissée par l'éther anhydre.

Les caractères analytiques du produit ainsi traité et séché sont les suivants :

Azote : 0. Phosphore : 0,076 0/0 ; 0,078 0/0. Cendres : 0,254 0/0.

Amylose et amylopectine. — Nous avons préparé l'amylose et l'amylopectine d'après les méthodes de Samec (17) et de Ling Nanji (18).

D'après la méthode de Samec, on met en suspension 100 g. de fécule de pomme de terre dans 1 litre d'eau et on verse cette suspension dans 9 litres de KOH N/8. En 10 minutes le gonflement est terminé. On dilue par 30 litres d'eau, on neutralise par l'acide sulfurique à 10 0/0 en ajoutant une goutte d'acide en excès. L'amylopectine se sépare ; on laisse déposer pendant 24 heures. L'amylose se trouve alors dans la solution. On distille cette solution dans le vide jusqu'à 700 cm³, on précipite l'amylose par l'alcool et on dialyse. Le rendement pour l'amylose est de 45 0/0 et pour l'amylopectine de 55 0/0.

Dans un autre essai nous avons légèrement modifié cette méthode : nous avons versé la suspension de fécule de pomme de terre dans 20 litres de KOH n/8 et après 10 minutes, dilué au moyen de 19 litres d'eau et traité comme ci-dessus.

Les rendements ont été de 43 0/0 pour l'amylopectine, de 54 0/0 pour l'amylose. Cela nous prouve que cette méthode ne donne pas avec exactitude la quantité réelle d'amylose et

d'amylopectine contenue dans la fécule de pomme de terre.

Les caractères analytiques sont suivants :

Amylose. — P : 0,040 o/o ; 0,038 o/o. Cendres : 0,13 o/o.

Amylopectine. — P : 0,103 o/o ; 0,098 o/o. Cendres : 0,283 o/o.

Ces chiffres sont rapportés à la substance sèche.

Nous avons également préparé l'amylose et l'amylopectine d'après la méthode de Ling-Nanji, sans aucun changement. Les rendements donnés par les auteurs sont, pour l'amylose, de 14 o/o et, pour l'amylopectine, de 25 o/o.

Nos rendements sont de 10 o/o pour l'amylose et de 22 o/o pour l'amylopectine.

Les caractères analytiques sont les suivants :

Amylose. — P : 0,045 o/o ; 0,048 o/o. Cendres : 0,14 o/o.

Amylopectine. — P : 0,095 o/o ; 0,090 o/o. Cendres : 0,28 o/o.

Traitement de la fécule de pomme de terre et de l'amylopectine par la chaleur. — On met en suspension 5 g. de fécule de pomme de terre ou d'amylopectine dans 100 cm³ d'eau et on chauffe à 90° pendant 30 minutes, en agitant continuellement. On ajoute après le refroidissement une quantité suffisante d'alcool à 95° pour que le titre de la solution alcoolique soit de 70 o/o et on agite 15 minutes à la machine à agiter. On laisse reposer, on décante et on lave le précipité avec de l'alcool à 70 o/o en continuant l'agitation. On répète l'opération avec l'alcool à 95°, avec l'alcool absolu et avec l'éther.

La substance ainsi obtenue est une poudre blanche d'une extrême finesse.

CHAPITRE II

MÉTHODES CLASSIQUES D'ACÉTYLATION ET CRITIQUE DE CES MÉTHODES

Parmi les méthodes classiques d'acétylation nous avons choisi celles de Peiser, de Pringsheim, de Friesse et d'Haworth parce qu'elles nous révèlent l'influence de la température, de l'eau libre et de la nature de l'acide et du catalyseur sur l'acétylation.

Peiser, Pringsheim et Haworth sont partis de substances préparées par chauffage dans l'eau au bain-marie, ainsi qu'on le verra plus loin.

Peiser et Pringsheim ont effectué l'acétylation en présence d'acide sulfurique : Peiser à deux températures différentes et Pringsheim avec une substance contenant de 5 à 6 o/o d'eau. Haworth au lieu de prendre de l'acide sulfurique, comme catalyseur, emploie le chlore et l'anhydride sulfureux. Enfin Friesse acétyle en présence d'acide acétique libre.

Voyons de plus près ces méthodes et décrivons les observations que nous avons faites.

Méthode de Peiser. — D'après cette méthode (19), on chauffe l'amidon de blé au bain-marie (50 g. dans 1/2 litre d'eau), puis on précipite l'empois formé par l'alcool et on le sèche par l'éther.

On acétyle 40 g. d'amidon ainsi préparé par l'anhydride acétique en présence de trois gouttes d'acide sulfurique concentré en agitant mécaniquement pendant huit heures, à la température ordinaire.

Les résultats analytiques, donnés par l'auteur sont les

suivants : Le rendement est très faible : 14 o/o. L'analyse du produit acétylé donne 46,16 o/o de CH^3CO . L'auteur a fait la même acétylation à 55° et le rendement est de 14 o/o. L'analyse du produit acétylé ainsi donne 47,4 o/o de CH^3CO .

Remarque. — Si on suppose que trois groupes oxhydriles de l'amidon peuvent être estérifiés, il y aurait d'après la formule : $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5(\text{CH}^3\text{CO})^3$, 44,8 o/o de CH^3CO .

Or, par acétylation à la température ordinaire, Peiser trouve une augmentation des groupes CH^3CO , 46,16 — 44,8 = 1,36 o/o et par acétylation à 55° une augmentation de : 47,4 — 44,8 = 2,6 o/o. Ces augmentations des groupes CH^3CO ne peuvent s'expliquer que par la libération de groupes oxhydriles.

Nous remarquons tout de suite que l'amidon de formule globale $(\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5)^x$ donne par dégradation un certain nombre de produits de formules globales $(\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5)^{y_1}$ ou $(\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5)^{y_2}$ qui se transforme ensuite en biose $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$ ou en monose $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$.

Il s'ensuit que l'augmentation des groupes CH^3CO dans les produits acétylés par la méthode de Peiser s'interprète facilement si l'on admet que, pendant l'acétylation, il y a non seulement acétylation, mais aussi dégradation de l'amidon, c'est-à-dire que la substance de formule globale $(\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5)^x$ a été transformée en partie en biose.

Dans le biose il y a huit groupes oxhydriles libres. S'ils sont tous estérifiés, nous calculons pour l'octoacétate de disaccharide 50,74 o/o de CH^3CO . C'est-à-dire, que s'il y a libération d'un quatrième groupe oxhydrile de l'amidon, autrement dit d'un huitième groupe oxhydrile d'un biose, le pourcentage de CH^3CO augmente de 5,94 o/o ; 50,74 — 44,80 = 5,94 o/o.

Une augmentation de 5,94 o/o de CH^3CO montre que tout le produit de formule globale $(\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5)^x$ a été transformé en produit de formule $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$.

En comparant ce chiffre avec ceux que donne la méthode

de Peiser, nous avons pour la première expérience à température ordinaire : $5,94 : 1,36 = 100 : x$; $x = 22,90$ o/o d'esters qui ne correspondent pas à l'amidon de formule globale $(C^6H^{10}O^5)^x$ et pour la deuxième expérience à 55^0 . $5,94 : 2,6 = 100 : y$; $y = 43,77$ o/o d'ester correspondant à un dérivé d'un biose.

On voit ainsi que la vitesse de dégradation augmente quand la température s'élève.

Nous avons acétylé la fécule de pomme de terre d'après cette méthode mais pour réussir nous avons été obligé de prendre 16 gouttes d'acide sulfurique au lieu de 3. Les autres conditions de la préparation sont restées les mêmes. L'analyse donne 46,35 o/o de CH^3CO quand l'acétylation est effectuée à la température de 21^0 .

Nous avons essayé de fractionner par l'alcool méthylique ces produits acétylés. Nous avons épuisé l'acétate de Peiser au bain-marie bouillant pendant un quart d'heure (1 g. d'acétate pour 100 g. d'alcool méthylique absolu), dans un appareil rodé dont le réfrigérant est muni d'un tube rempli de $CaCl^2$.

La solution est filtrée à chaud. Par refroidissement on a un précipité. La précipitation est complète après addition d'éther anhydre.

Cet acétate soluble dans l'alcool méthylique donne à l'analyse : $1^0 [\alpha]_D^{22} = + 128,6$ (chloroforme, $c = 0,9$ o/o); $2^0 49,9$ o/o de CH^3CO .

L'acétate resté insoluble dans l'alcool méthylique donne à l'analyse : 45,4 o/o de CH^3CO et $[\alpha]_D^{22} = + 175,8$ (chloroforme, $c = 0,7$ o/o).

Les rendements après la séparation sont les suivants :

22 o/o d'acétate soluble dans l'alcool méthylique.

75 o/o d'acétate insoluble dans l'alcool méthylique.

Cela nous prouve que, par la méthode de Peiser, on obtient un mélange de produits acétylés.

Méthode de Pringsheim et Meyersohn. — D'après cette méthode (20), on chauffe l'amidon de blé (50 g. d'amidon dans 300 cm³ d'eau) à la température de 70°-80° C., en agitant fréquemment. On traite l'empois ainsi obtenu par l'alcool et le précipité est desséché par l'éther.

Enfin, on en fait sécher une fraction (A) sur l'acide sulfurique concentré, dans le vide, et on en laisse une autre (B) quelques heures à l'air.

On acétyle les produits ainsi préparés par la méthode de Peiser. Le rendement est de 25 o/o.

Fraction (A). — L'analyse des produits acétylés donne à Pringsheim 46,6 o/o de groupes CH³CO et montre que, dans ce cas, il y a une augmentation des groupes CH³CO de 1,8 o/o ; $46,6 - 44,8 = 1,8$ o/o.

Cela prouve qu'il y a : $5,94 : 1,8 = 100 : x$ $x = 30,3$ o/o d'esters qui ne correspondent pas à l'amidon de formule globale (C⁶H¹⁰O⁵)_x.

Fraction B. — Il faut bien remarquer qu'au début de l'acétylation la température augmente. Cela prouve que l'amidon desséché à l'air contient encore une certaine quantité d'eau libre.

En effet, nous en avons trouvé 6 o/o. L'analyse du produit acétylé donne à Pringsheim 47,3 o/o de CH³CO. Il y a donc une augmentation des groupes CH³CO de $47,3 - 44,8 = 2,5$ o/o. C'est-à-dire qu'il y a 42,1 o/o d'esters qui ne correspondent pas à l'amidon de formule globale (C⁶H¹⁰O⁵)_x. $5,94 : 2,5 = 100 : y$ $y = 42,1$ o/o. Cela prouve que la présence d'eau libre joue un rôle considérable dans la dégradation de l'amidon.

La différence des esters ne correspondant pas à l'amidon, pour les deux acétylations, est de : $42,1 - 30,3 = 11,8$ o/o.

Comme Pringsheim admet que le réducteur formé à l'acétylation correspond à 4,4-8,6 o/o calculé en maltose, ces 30,3 o/o et 42,1 o/o nous montrent qu'à côté du maltose il doit se former un biose non réducteur.

Nous avons acétylé, par cette méthode, l'amidon de fécule de pomme de terre et nous avons des résultats très voisins de ceux de Pringsheim. L'analyse nous a donné pour la fraction (A) 46,3 o/o et pour la partie (B) 48 o/o de groupes CH^3CO .

Nous avons fractionné par l'alcool méthylique des acétates de la partie B.

L'analyse de l'acétate soluble dans l'alcool méthylique donne : 1° $\alpha_{\text{D}}^{22} = + 131,2$ (solution chloroformique $c = 1,1$ o/o); 2° 50,1 o/o de CH^3CO .

L'acétate insoluble dans l'alcool méthylique donne à l'analyse : 45,2 o/o de CH^3CO et $[\alpha]_{\text{D}}^{32} = + 176,3$.

Les produits acétylés que l'on obtient par cette méthode sont donc des mélanges d'esters.

Acétolyse de l'amidon par Sutra. — Sutra, dans son travail (21) sur l'acétolyse et l'acétylation de l'amidon, donne une méthode de séparation des produits acétylés et il montre qu'un de ces produits est un dérivé d'un disaccharide.

L'acétolyse a été faite dans des conditions suivantes : l'amidon de maïs (10 g.) est introduit dans un mélange refroidi d'anhydride acétique (40 cm^3) et d'acide sulfurique (5 cm^3); le mélange est chauffé très lentement à 70° en agitant continuellement. L'amidon se dissout en donnant une coloration rouge, et, pour terminer l'attaque, il faut chauffer vers 95° . La solution refroidie est filtrée sur filtre en verre Iéna GI et versée lentement dans l'eau glacée. L'acétate formé est lavé plusieurs fois à l'eau, essoré, puis desséché dans le vide sulfurique. L'analyse montre qu'il s'agit d'un *octoacétate de disaccharide*.

Peiser et Pringsheim qui ont opéré dans les mêmes conditions, c'est-à-dire, en présence d'acide sulfurique et d'anhydride acétique, ne réussirent pas à séparer les produits obtenus et ils les considèrent comme des dérivés de l'amidon.

Deuxième méthode de Pringsheim et Wolfsohn. — Pringsheim appelle sa deuxième méthode (22) une méthode

de dépolymérisation de l'amidon. Avec cette méthode, qui ressemble à celle de Sutra, il fait l'acétylation de l'amylose et de l'amylopectine.

Les conditions de l'acétylation sont les suivantes : 5 g. d'amylose ou d'amylopectine bien pulvérisées sont mélangés avec 25 cm. d'anhydride acétique. On ajoute 5 cm³ d'anhydride acétique contenant 1 cm³ d'acide sulfurique concentré, et on chauffe lentement jusqu'à l'ébullition.

Pringsheim, en se basant seulement sur l'analyse élémentaire des acétates et sans faire le dosage des groupes CH³CO, par exemple, conclut que ce sont des acétates de dihexosane et de trihexosane.

Les chiffres donnés par lui sont les suivants :

Acétate d'amylopectine. — C³⁶H⁴⁸O²⁴ (Poids moléculaire = 864,38); calculé : C = 50 o/o; H = 5,60 o/o; trouvé : C = 49,7 o/o; H = 5,82 o/o.

Acétate d'amylose. — C²⁴H³²O¹⁶ (Poids moléculaire = 576,26); calculé : C = 50 o/o; H = 5,60 o/o; trouvé : C = 49,98 o/o; H = 5,80 o/o.

Mais si nous calculons le carbone et l'hydrogène d'un octo-acétate de disaccharide nous obtenons :

C¹²H¹⁴O¹¹(CH³CO)⁸ (Poids moléculaire = 678,3) ; calculé : C = 49,6 o/o ; H = 5,6 o/o.

Ainsi donc les chiffres que donne Pringsheim s'appliquent aussi bien à un acétate de di ou trihexosane qu'à un acétate de disaccharide.

Par conséquent, il est impossible de conclure que l'amylose en se dépolymérisant donne vraiment une dihexosane et l'amylopectine une trihexosane.

Méthode d'acétylation de Fries et Smith. — D'après cette méthode (23), on met 3 g. de fécule de pomme de terre (à 18,2 o/o et 0,508 de cendres) dans 8 cm³ de pyridine à 80 o/o et on agite pendant 24 heures à la machine à agiter.

On ajoute ensuite 20 cm³ de pyridine et 20 cm³ d'anhydride acétique et on laisse pendant quatre jours à 50°-70°.

Le rendement est théorique. Après saponification on obtient l'amylose.

Remarque. — Les auteurs sont partis de l'amidon naturel, mais ils opéraient dans un milieu renfermant de l'eau, ce qui donne naissance au cours de l'acétylation à de grandes quantités d'acide acétique libre qui transforme entièrement l'amidon en amylose. L'analyse montre que ce produit acétylé à trois groupes CH^3CO rapportés à l'amidon $(\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5)_y$, c'est-à-dire que l'ester à la formule $[\text{C}^6\text{H}^7\text{O}^5(\text{CH}^3\text{CO})^3]^z$. Si on calcule les résultats de CH^3COOH on doit trouver 62,5 o/o; or c'est ce chiffre que Fries et Smith ont obtenu.

Nous avons refait cette acétylation et nous avons obtenu des résultats semblables à ceux de Fries et Smith. Le rendement est théorique (94 o/o) et la titration des groupes CH^3CO de l'acétate donne 62,4 o/o calculé en acide acétique et le pouvoir rotatoire dans le chloroforme est de : $[\alpha]_D^{23} = + 176,3$ ($c = 0,45$ o/o).

La saponification de cet ester par la méthode de ces auteurs ainsi que par notre méthode que nous décrivons plus loin aboutit à l'amylose soluble dans l'eau, colorable en bleu par l'iode et de pouvoir rotatoire dans l'eau : $[\alpha]_D^{22} = + 189,5$ ($c = 0,4$ o/o).

Acétylation d'après la méthode Haworth, Hirst et Webb (24). — Ces auteurs préparent l'empois de fécule de pomme de terre par la méthode de Peiser et ils emploient, pour acétyler, le mélange d'acide acétique et d'anhydride acétique en ajoutant comme « catalyseur » Cl^2 et SO^2 . Le rendement est théorique.

On met 1 g. de fécule de pomme de terre dans 6 g. d'acide acétique dans lequel on a fait passer pendant quelques minutes un courant de Cl^2 et on agite 30 minutes à la température de 20° . On verse ensuite le mélange dans 20 g. d'anhydride acétique contenant une quantité de SO^2 équivalente au Cl^2 de l'acide acétique. On agite ensuite 60 minutes

à la machine à agiter et on laisse pendant quatre heures à la température de 55°. L'analyse du produit acétylé donne des résultats correspondant à un triester de l'amidon, c'est-à-dire que l'ester a la formule $(C^6H^7O^5(CH^3CO)^3)^*$.

Nous avons refait cette expérience et nous avons obtenu les mêmes résultats ; le rendement est théorique, la titration des groupes acétylés donne 62,7 o/o en acide acétique et le pouvoir rotatoire dans le chloroforme est de : $[\alpha]_D^{23} = + 176$, (c. = 0,5 o/o).

Après saponification, on peut identifier l'*amylose*.

La saponification de cet ester par la méthode de Haworth et par la nôtre, que nous décrivons plus loin, donne l'*amylose*, soluble dans l'eau, colorable en bleu par l'iode et de pouvoir rotatoire dans l'eau : $[\alpha]_D^{23} = + 187,3$ (c. = 0,4 o/o).

Résumé. — On obtient par la méthode de Fries et Smith et par la méthode de Haworth, Hirst et Webb le même produit de saponification : l'*amylose*.

Si nous comparons maintenant ces quatre méthodes entre elles, nous voyons que les méthodes de Peiser et de Pringstheim donnent de mauvais rendements d'acétate (14 à 25 o/o) et que la dégradation va jusqu'au biose, et nous voyons que les méthodes de Haworth et Fries donnent des rendements théoriques d'acétates et que la dégradation s'arrête à l'*amylose*.

Nota. — Tous les pouvoirs rotatoires sont exprimés en degrés.

CHAPITRE III

NOUVELLES METHODES D'ACETYLATION

Ces méthodes ont été élaborées en collaboration avec W. S. Reich.

Première méthode d'acétylation. — Après avoir fait des acétylations d'après les méthodes que nous avons décrites dans le chapitre précédent, nous avons appliqué à l'étude des esters de l'amidon la méthode dont Reich (25) s'est servi pour le glycogène, après l'avoir légèrement modifiée (26).

Nous sommes parti de fécule de pomme de terre, d'amylose, d'amylopectine et d'amidon soluble non chauffés préalablement dans l'eau, et nous avons pris soin que l'estérification se fasse en milieu rigoureusement anhydre et ne contenant pas d'acide libre.

Technique.

Méthode d'acétylation. — 3 g. de matière première bien desséchée à 80°, sur P₂O₅, dans un vide de 2 à 3 mm., sont chauffés avec 75 g. de pyridine pendant 24 heures à 78°-80°.

On ajoute ensuite 15 cm³ d'anhydride acétique (purifié par la méthode déjà indiquée), puis on laisse la réaction se poursuivre pendant des temps variables, en agitant fréquemment.

Pour séparer l'ester obtenu, il faut refroidir la solution à 0° et le précipiter par un mélange à 50 o/o d'alcool et d'éther (400 cm³) refroidi à 0°. On laisse à 0° pendant 1-2 heures et l'acétate se dépose complètement. On le filtre sur un filtre de verre Iéna G3. On le relave sur le filtre avec le mélange d'alcool et d'éther, puis avec de l'eau refroidie à 0° jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction acide au tournesol. On lave encore une fois avec de l'alcool et finalement avec de l'éther.

Dosage des groupes CH³CO. — Pour faire le dosage des groupements acétylés il faut d'abord dessécher la substance à 80° sur P²O⁵ sous une pression de 2-3 mm. Ensuite on fait la saponification de 0,2-0,5 g. d'acétate par 23 cm³ de soude *n*/2 à 60°-65° et l'on abandonne pendant 4-5 heures jusqu'au moment où toute la masse est homogène, puis on ajoute 25 cm³ d'acide sulfurique *n*/2 et 50-60 cm³ d'eau. On fait bouillir 3 minutes et on titre l'excès d'acide sulfurique.

Séparation des di- et tri- esters. — La séparation du diacétate et du triacétate a été faite grâce à l'insolubilité du diacétate dans le chloroforme.

On met 2 g. du mélange d'acétates dans 50 cm³ de chloroforme et on chauffe au bain-marie à 70°-80° pendant 15-20 minutes dans un ballon rodé dont le réfrigérant est muni d'un tube contenant CaCl² et on filtre sur filtre de verre Iéna G3. On reprend le résidu qui reste sur le filtre et on recommence la même opération. Après cette deuxième opération, le diester est pur. Il suffit de le laver avec un peu de chloroforme chaud. Le triester soluble dans le chloroforme est précipité par 400-500 cm³ absolu. On lave avec de l'alcool absolu et enfin avec de l'éther anhydre.

Cette méthode permet donc de séparer le diester du triester.

Résultats analytiques. — La marche de l'acétylation se traduit par les courbes ci-jointes :

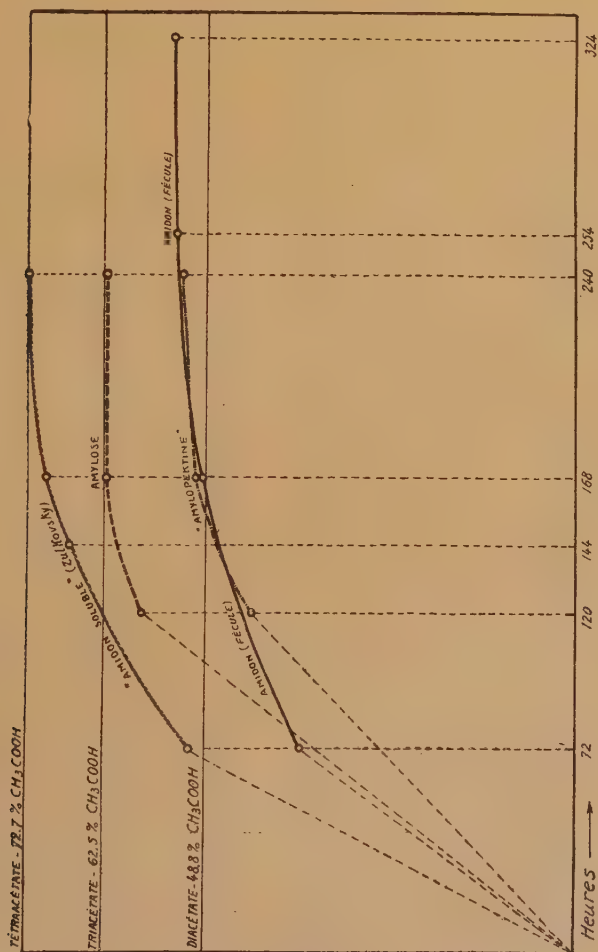


Fig. I.

Les courbes ont été tracées à l'aide des résultats analytiques résumés dans les tableaux suivants :

Fécule de pomme de terre dégraissée.

Durée de l'acétyla- tion heures.	Avant fractionnement				Après fractionnement							
	Mélange des di et triesters				diester				triester			
	g. de subst.	NaOH n/1 cm ³	CH ³ COOH après saponif. o/o	Rende- ment brut du dérivé acétylé o/o	g. de subst.	NaOH n/1 cm ³	CH ³ COOH après saponif. o/o	Rende- ment	g. de subst.	NaOH n/1 cm ³	CH ³ COOH après saponif. o/o	Rende- ment
72	0,5030	3,06	36,5	94								
168	0,2048	1,69	49,5	90	0,2372	1,92	48,6	95	0,2548	2,65	62,4	5
254	0,1537	1,37	53,5	96	0,3129	2,53	48,6	63	0,2632	2,75	62,7	33
324	0,2491	2,26	54,3	95	0,2684	2,18	48,7	60	0,2894	3,02	62,6	40

« Amylopectine » d'après la méthode Samec.

Durée de l'acétyla- tion heures	Avant fractionnement				Après fractionnement							
	Mélange des di et triesters				diester				triester			
	g. de subst.	NaOH n/1 cm ³	CH ³ COOH après saponif. o/o	Rende- ment brut de dérivé acétylé o/o	g. de subst.	NaOH n/1 cm ³	CH ³ COOH après saponif. o/o	Rende- ment	g. de subst.	NaOH n/1 cm ³ o/o	CH ³ COOH après saponif.	Rende- ment
120	0,2136	1,54	43,3	95								
168	0,2620	2,22	50,8	90								
240	0,1730	1,52	52,7	90	0,3804	3,08	48,6	70	0,3730	3,89	62,6	29

Amylose d'après la méthode Samec.

Durée de l'acétylat. heures	G. de substance	NaOH $n/1\text{ cm}^3$	CH ³ COOH après saponification o/o	Rendement
120	0,2413	2,32	57,7	93
168	0,4925	5,12	62,4	83
240	0,3012	3,13	62,3	95

« Amidon soluble » d'après Zulkowsky.

Durée de l'acétylat. heures	G. de substance	NaOH $n/1\text{ cm}^3$	CH ³ COOH après saponification o/o	Rendement
72	0,5123	4,38	51,3	92
144	0,5465	6,11	67,1	86
168	0,4039	4,96	70,3	55
240	0,4922	5,95	72,6	60

On pourrait penser que l'inflexion de la courbe correspond à une diminution de la vitesse de la réaction due à l'appauvrissement du milieu en anhydride acétique et que, dès le début, du triacétate a pu se former.

Mais il n'en est rien, car, après avoir isolé les esters fournis, nous avons séparé le diacétate du triacétate après 168 heures d'acétylation, et nous avons recommencé à acétyler le diacétate encore pendant 48 heures dans les mêmes conditions et nous n'avons obtenu que le diacétate.

Saponification. — Nous avons saponifié chaque diacétate et chaque triacétate d'après la méthode que nous décrivons plus loin.

La saponification du diacétate aboutit à un produit qui se comporte comme celui dont on part (insolubilité dans l'eau,

coloration avec I, gélification), tandis que par saponification du triacétate on obtient de l'amylose (solubilité dans l'eau, coloration bleue par l'iode et pouvoir rotatoire dans l'eau).

Triacétate saponifié de la fécule de pomme de terre : $[\alpha]_D^{23} = + 189,1$ (c. = 6,35 o/o).

Triacétate saponifié de l'amylose : $[\alpha]_D^{23} = + 189,6$ (c. = 0,5 o/o).

Triacétate saponifié de l'amylopectine : $[\alpha]_D^{23} = + 188,2$ (c. = 0,4 o/o).

Conclusions. — Notre première méthode d'acétylation donne aux dépens de l'amidon naturel un diacétate presque pur. Ceci implique que deux groupements hydroxyles seulement se comportent de façon identique. Les autres méthodes plus brutales d'acétylation conduisent à un triacétate. Il faut en conclure que le troisième groupement hydroxyle entre en réaction beaucoup plus difficilement, soit pour des raisons stéréochimiques, soit parce qu'il est lié, mais d'une façon peu stable.

La fragilité de la liaison, si elle existe, apparaît si l'on considère que cette acétylation douce, continuée très longtemps (320 heures), permet une obtention partielle et très lente de triacétate (28-31 o/o). On voit nettement le phénomène sur la courbe de l'amylopectine et de l'amidon de pomme de terre.

L'amylose donne uniquement un triacétate.

Le produit acétylé que donne l'amidon soluble se comporte d'une façon particulière et nous en parlerons plus loin.

Deuxième méthode.

Toutes les méthodes employées jusqu'ici ont abouti à un triacétate d'amidon ; notre méthode (27) permet d'obtenir, en partant de l'amidon naturel, un diacétate presque pur, et,

en partant de l'amylose, un triacétate. Etant données les conséquences que ces résultats entraînent, en ce qui concerne la constitution de l'amidon et de ses dérivés, nous avons élaboré une nouvelle méthode d'acétylation de l'amidon.

Avec cette méthode nous avons acétylé : 1° la fécule de pomme de terre ; 2° « l'amylopectine », préparée d'après Samec ; 3° « l'amylopectine », préparée d'après Ling-Nanji ; 4° l'amylose préparée d'après Samec ; 5° la fécule de pomme de terre chauffée dans l'eau pendant 30 minutes à 90° et, 6° « l'amylopectine » préparée d'après Samec, chauffée dans l'eau pendant 30 minutes à 90°.

Technique. — En faisant agir, à basse température, le chlorure d'acétyle sur la pyridine exempte d'eau, on obtient un produit d'addition qui a la propriété, dans certaines conditions, d'échanger le groupement acétyle contre un hydrogène du groupement oxhydrile des polyholosides.

On prend 20 g. de pyridine refroidie à -20° . On y ajoute 10 g. de chlorure d'acétyle également refroidi à -20° et on laisse le mélange en contact à cette température, pendant 30 minutes.

Le produit d'addition cristallise. On le recueille par filtration sur filtre de verre Iéna G 4 refroidi à -20° et muni d'un tube contenant CaCl^2 . On le lave avec un peu d'éther anhydre refroidi à -20° et on le conserve dans un dessiccateur sur CaCl^2 dans un vide de 10-12 mm.

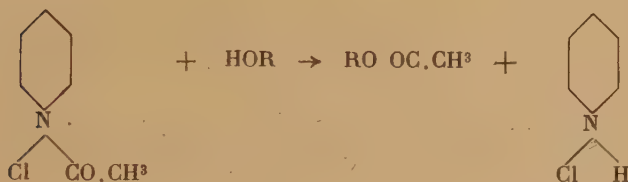
Le produit cristallise sous forme d'aiguilles. Il est très hygroscopique et se décompose en présence d'humidité.

L'analyse élémentaire de cette acétylchloropyridine donne :

Calculé : C = 53,35 o/o ; trouvé : C = 53,05 o/o ; calculé : Cl = 22,50 o/o ; trouvé : Cl = 22,15 o/o ; calculé : N = 8,90 o/o ; trouvé : N = 8,70 o/o.

Ce produit d'addition a déjà été préparé par Zimmermann (28) mais dans des conditions tout à fait différentes et

sans qu'il ait précisé sa préparation. L'acétylation est représentée par le schéma ci-dessous :



Méthode d'acétylation. — Les conditions dans lesquelles l'acétylation se fait sont les suivantes : on refroidit à -20° 100 cm³ de pyridine pure anhydre à laquelle on ajoute 8 cm³ de chlorure d'acétyle également refroidi à -20° . Le mélange est laissé 30 minutes à la même température. On ajoute ensuite 3 g. d'amidon desséché préalablement sur P²O⁵, et après avoir laissé le mélange se réchauffer lentement jusqu'à la température ordinaire, on le chauffe tout doucement dans un thermostat jusqu'à 70° - 80° , en agitant fréquemment. Les durées de chauffage ont été de 24 à 120 heures. Après un temps déterminé, on sépare le produit d'addition de l'ester formé, grâce à son insolubilité dans l'alcool absolu (400 cm³); on le lave bien par l'alcool absolu et on le sèche par l'éther anhydre.

On fait le dosage des groupes acétylés et on sépare le diacétate du triacétate, comme nous l'avons indiqué dans notre première méthode d'acétylation.

Résultats analytiques. — Les courbes suivantes montrent la marche de l'acétylation : ces courbes ont été tracées à l'aide des résultats analytiques, résumés dans les tableaux ci-joints :

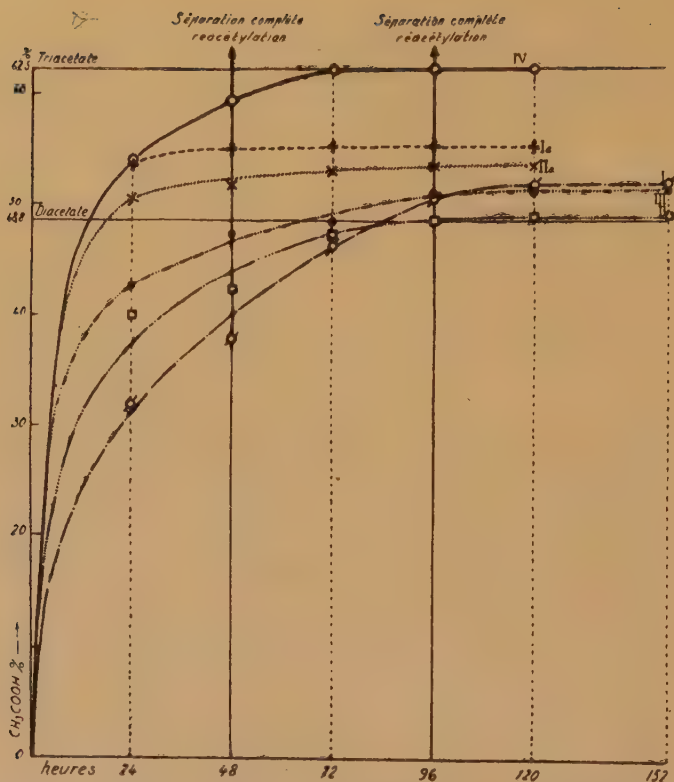


Fig. 2. — I. Fécule de pomme de terre (Groult) — II. « Amylopectine » (préparée d'après Samec). — Ia. Fécule de pomme de terre, chauffée dans l'eau pendant 30 minutes à 90°. — IIa. « Amylopectine » (préparée d'après Samec) chauffée dans l'eau pendant 30 minutes à 90°. — III. « Amylopectine » (préparée d'après Ling-Nanyi). — IV. Amylose (préparée d'après Samec).

« Amylopectine » d'après la méthode Samec.

Durée de l'acétylat. heures	g. de substance	NaOH $n/1 \text{ cm}^3$	CH ³ COOH après saponification o/o	Rendement
24	0,3626	2,43	40,20	98
48	0,5562	3,95	42,5	98
72	0,3432	2,72	47,5	98
96	0,3268	2,66	48,8	99
120	0,4037	3,33	49,5	99
152	0,2871	2,37	49,5	98

« Amylopectine » préparée d'après Ling-Nanji.

Durée de l'acétylat. heures	Avant fractionnement				Après fractionnement							
	Mélange des di et triesters				diester				triester			
	g. de subst.	NaOH n/1 cm ³	CH ³ COOH après saponif.	Rende- ment brut du dérivé acétylé o/o	g. de subst.	NaOH n/1 cm ³	CH ³ COOH après saponif.	Rende- ment o/o	g. de subst.	NaOH n/1 cm ³	CH ³ COOH après saponif.	Rende- ment o/o
24	0,3802	2,65	41,8	98								
48	0,4295	3,23	45,5	98								
72	0,2456	1,96	48,0	95								
96	0,3269	2,80	51,4	96								
120	0,2914	2,50	51,5	97								
152	0,3811	3,30	51,9	96	0,2004	1,62	48,5	21	0,3210	3,34	62,4	77

« Amylopectine » d'après Samec chauffée dans l'eau pendant 30 minutes à 90°.

Durée de l'acétylat. heures	Avant fractionnement				Après fractionnement							
	Mélange des di et triesters				diester				triester			
	g. de subst.	NaOH n/1 cm ³	CH ³ COOH après saponif.	Rende- ment brut du dérivé acétylé o/o	g. de subst.	NaOH n/1 cm ³	CH ³ COOH après saponif.	Rende- ment o/o	g. de subst.	NaOH n/1 cm ³	CH ³ COOH après saponif.	Rende- ment o/o
24	0,2710	2,30	50,9	99								
48	0,4369	3,70	50,8	99								
72	0,2615	2,33	53,6	97								
96	0,3304	2,96	53,8	97								
120	0,3423	3,045	53,5	94	0,2206	1,78	48,6	63	0,2513	2,62	62,4	32

« Amylose » préparée d'après Samec.

Durée de l'acétylat. heures	g de substance	NaOH n/1 cm ³	CH ³ COOH après saponification o/o	Rendement
24	0,3902	3,52	54,1	96
48	0,4665	4,61	59,3	95
72	0,3333	3,48	62,6	97
96	0,4316	4,46	62,0	98

On peut déduire des résultats de ce travail, que dans la fécule de pomme de terre il se trouve, à côté de la matière amyloacée fondamentale, une petite quantité d'amylose (16 o/o) qui se forme probablement au cours de la fabrication de la fécule.

Les courbes I, Ia, II, IIa mettent nettement en évidence la transformation de la fécule (I) et de « l'amylopectine » (II) en amylose après 30 minutes seulement de chauffage dans l'eau à 90°, avec un rendement de 30 o/o.

Notons que nous avons complètement isolé les esters fournis après 48 et 96 heures d'acétylation et que nous avons recommencé à les acétyler dans les mêmes conditions. L'allure de la courbe ne change pas. Nous avons également acétylé les produits de saponification des di- et triesters et nous avons retrouvé ces esters avec des rendements de 90 o/o.

Solubilité. — Les triacétates se dissolvent facilement dans le chloroforme, l'acétate d'éthyle, l'acétone chaude, le phénol, la pyridine et le nitrobenzène. Ils ne sont pas solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et le benzène.

Les diacétates ne se dissolvent pas dans les solvants ordinaires de la chimie, ils se gonflent seulement dans le chloroforme et la pyridine, par exemple.

Pouvoir rotatoire des triacétates. — Nous avons déterminé le pouvoir rotatoire des produits triacétylés. Pour mesurer le pouvoir rotatoire, il est nécessaire de préparer les solutions des acétates de la façon suivante : il faut dissoudre le produit triacétylé dans le chloroforme (1 : 100) et filtrer sur filtre en verre Iéna G 4.

1° *Amylose triacétylée.* — $[\alpha]_D^{23} = + 176,9$ (c. = 0,75 o/o).

2° *Fécule de pommes de terre, chauffée à 90°, triacétylée :*
 $[\alpha]_D^{23} = + 176$ (c. = 0,77 o/o).

3° *Amylopectine chauffée dans l'eau à 90°, triacétylée :*
 $[\alpha]_D^{23} = + 175,8$ (c. = 0,63 o/o).

4° *Fécule triacétylée :* $[\alpha]_D^{23} = + 176,5$ (c. = 0,7 o/o).

Saponification. — La saponification du diacétate (par une méthode que nous allons indiquer) fournit un produit qui se comporte comme la matière dont nous sommes partis (insolubilité dans l'eau, coloration avec l'iode, gélification), tandis que par saponification du triacétate on obtient l'amylose (solubilité dans l'eau, coloration avec l'iode, pouvoir rotatoire dans l'eau).

Amylose. — $[\alpha]_D^{23} = + 188,8$ (c. = 0,4 o/o).

Triester saponifié (fécule de pomme de terre) : $[\alpha]_D^{23} = + 188,5$ (c. = 0,45 o/o).

Triester saponifié (fécule de pomme de terre chauffée à 90°) : $[\alpha]_D^{23} = + 189,1$ (c. = 0,5 o/o).

Triester saponifié (amylopectine chauffée à 90°) :
 $[\alpha]_D^{23} = + 189,6$ (c. = 0,4 o/o).

Conclusions. — Les résultats de ces expériences nous font considérer :

1° « L'amylopectine » comme identique à la matière fondamentale du grain d'amidon.

2° L'amylose comme résultant de la transformation de la matière fondamentale par libération d'un groupement oxyhydrile, ce qui rend possible son estérification.

CHAPITRE IV

SAPONIFICATION

La saponification des esters de l'amidon et de ses dérivés a une grande importance. C'est elle, en effet, qui nous permet de juger que la structure des corps ne change pas pendant l'estérification et de dire que nous retrouvons les produits dont nous sommes partis. Aussi l'avons-nous particulièrement étudiée.

La saponification se fait, en général, par la soude $n/2$ en solution dans l'alcool à 90° à température élevée ou par la soude $n/2$ en solution dans l'alcool absolu, c'est-à-dire, en somme, en présence d'alcali libre. Enfin on peut aussi saponifier par l'ammoniaque.

Nos expériences nous ont montré que, sur la fécule dans l'eau, l'alcali libre, même à faible concentration (0,15 o/o) et même à la température de 0° , provoque le gonflement de l'amidon et donne, en deux ou trois jours, de l'amylose. A 50° , l'amylose se forme après quelques minutes.

Pour préparer l'amylose, nous avons opéré ainsi : on fait une suspension à 2 o/o de fécule de pomme de terre dans une solution de soude à 0,15 o/o exactement dosée. On laisse en contact à 0° pendant trois jours, en agitant de temps en temps, puis on neutralise par l'acide acétique à $n/2$, en ajoutant une ou deux gouttes d'acide en excès. On centrifuge. On décante la solution surnageante qui contient l'amylose. On précipite cette dernière en ajoutant une quantité d'alcool à 95° suffisante pour que le titre alcoolique soit voisin de 70 o/o. On redissout l'amylose dans l'eau et on la

reprécipite par l'alcool dans les mêmes conditions. On la lave par l'alcool à 95° et enfin par l'éther. Le rendement est de 3-4 o/o. L'amylose ainsi préparée se colore en bleu avec l'iode et son pouvoir rotatoire est de $[\alpha]_D^{23} = +189,5$.

Si on opère de la même manière, mais après avoir laissé la fécule au contact de l'alcali à 50° pendant deux heures, on a un rendement de 40-45 o/o. La coloration par l'iode et le pouvoir sont les mêmes que ci-dessus.

Avec l'alcali en solution alcoolique le processus est plus lent, mais il existe. L'amylose se forme en 3-4 jours à 50° dans l'alcool à 90° et en 20-25 jours à 0°. On se place dans les conditions que nous venons de décrire pour la saponification aqueuse, mais ici, l'amylose n'est pas en solution. Elle se trouve dans le culot de centrifugation, mélangée à l'amidon non transformé. Pour l'extraire, il suffit de la dissoudre dans l'eau et de la précipiter, après filtration, par l'alcool. Une deuxième précipitation alcoolique donne un produit pur.

Le rendement à 0° est de 2 o/o après 25 jours. Le rendement à 50° est de 3-4 o/o après 4 jours.

L'amylose obtenue a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{22} = +189$, c'est-à-dire, que toutes les amyloses que nous avons préparées sont identiques.

Ceci nous conduit à chercher un autre agent de saponification, et nous avons trouvé que le méthylate de sodium (0,2-0,4 o/o), en milieu rigoureusement anhydre, ne libère pas d'amylose en un mois à 50° aux dépens de l'amidon de pomme de terre ou de l'« amylopectine ».

Les conditions de saponification sont les suivantes : on met 2 g. d'ester d'amidon ou de ses dérivés en suspension dans 100 cm³ d'une solution (0,1-0,15 o/o) de méthylate de sodium dans l'alcool méthylique absolu refroidi à 0°, et on laisse à cette température 12-15 jours, en agitant de temps en temps, et en changeant la solution de méthylate de

sodium deux ou trois fois. Après saponification, on lave le produit saponifié à l'alcool méthylique absolu, à l'alcool éthylique chaud à 60-65° et, finalement, à l'éther.

Une étude rapide et qui demande à être poursuivie, nous fait penser que le méthylate de sodium joue dans la saponification le rôle de catalyseur. Cette opinion est fondée sur trois faits :

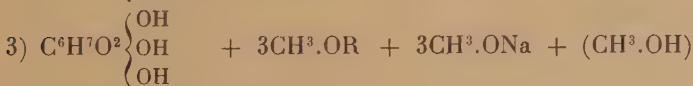
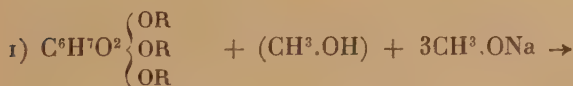
a) La quantité de méthylate de sodium disparue est toujours très inférieure à celle qui est nécessaire à la formation du sel ;

b) Pendant la saponification, il se forme l'ester méthylique des acides libres.

c) Après saponification, on retrouve dans la solution 70 o/o du méthylate de sodium employé.

Pour connaître la quantité de méthylate de sodium qui n'a pas réagi, nous concentrons la solution à 25-30 cm³ et, après avoir ajouté 20-30 cm³ d'éther anhydre, nous avons précipité le méthylate de sodium par CO² et titré le carbonate de sodium.

Pour comprendre la réaction de saponification, il faudrait admettre que, tout d'abord, il se forme un composé instable de sodium et d'amidon, composé tout de suite détruit par l'alcool présent :



R = *reste d'acide*.

Les avantages de cette méthode de saponification sont les suivants :

a) Il n'y a formation que de traces de sels et formation d'esters méthyliques des acides libres. Il est facile de se débarrasser de ces traces de sels mélangés à l'amidon, par lavage à l'alcool chaud.

b) La réaction se fait à une température basse, en milieu alcoolique, sans alcali libre, ce qui empêche toute modification de la structure de l'amidon et de ses dérivés. Nous avons saponifié d'après cette méthode les acétates, les cinnamates et les benzoates de l'amidon et de ses dérivés.

CHAPITRE V

GÉLIFICATION DE L'AMIDON

La propriété qu'ont les grains d'amidon naturel chauffés dans l'eau de former un empois par gélification est bien connue ; elle semble être une [propriété caractéristique de l'amidon naturel. De nombreux auteurs ont essayé d'utiliser cette propriété comme constante physique ; ils ont déterminé un « point de gélification » considéré comme caractéristique des grains d'amidon de diverses espèces végétales. Or il est facile de constater que le « point de gélification » — c'est-à-dire la température à laquelle une suspension de grains se prend en empois — varie dans de larges limites, et que les variations entre divers échantillons d'une même espèce morphologique sont parfois plus grandes que celles qu'on observe entre des échantillons d'espèces morphologiques différentes. Ceci tient à la diversité des méthodes utilisées pour les mesures par les différents auteurs. Or il apparaît que seule la méthode viscosimétrique utilisée par W. Ostwald (29) pour les mesures d'influence des sels sur la gélification de grains d'amidon naturel, donne des mesures satisfaisantes pour l'étude de la gélification.

Nous avons étudié en collaboration avec W. S. Reich comparativement, en appliquant le principe de cette méthode le comportement, pendant le chauffage dans l'eau, des grains d'amidon de différentes espèces végétales, de différentes « amylopectines » (préparée une fois suivant la méthode de

Samec et une autre fois suivant la méthode de Ling-Nanyi) et de l'amylose préparée suivant différentes méthodes.

Les suspensions étaient préparées de la façon suivante : la fécule de pomme de terre, « l'amylopectine, l'amylose, les diesters et les triesters saponifiés sont tamisés préalablement à l'aide d'un tamis ayant 10.000 mailles par centimètre carré. La poudre obtenue est extrêmement fine. Pour

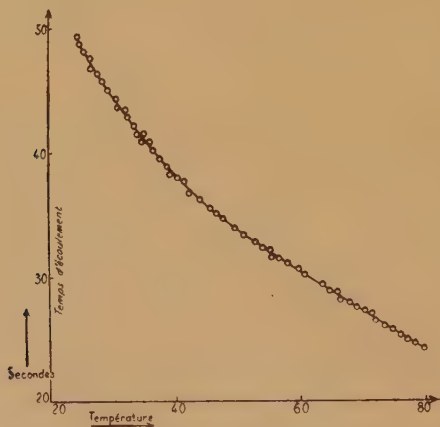


Fig. 3. — Amylose.

faire les suspensions, nous prenons des poudres desséchées sur P_2O_5 dans un vide de 2-3 mm. et pour que tous nos essais soient comparables, nous avons toujours fait ces suspensions dans l'eau bidistillée, à la concentration de 0,5 o/o.

Le viscosimètre que nous avons employé a un volume de 10 cm³ et le temps d'écoulement de l'eau bidistillée à la température de 20° est 52,2 secondes. Le chauffage est réglé de telle sorte, qu'il faut 60-70 secondes pour que la température s'élève de 0,2°. Nous mesurons en même temps la température du thermostat et celle de la suspension ; la différence entre ces deux températures n'est que de 0°,1 o/o. Enfin la suspension est agitée continuellement par un courant d'air.

Nous avons constaté que la gélification est caractérisée non seulement les grains d'amidon naturel et « l'amylopectine », mais aussi les produits diestérifiés de la matière fondamentale de l'amidon naturel ainsi que l'« amylopectine » qui donnent par saponification douce des produits qui présentent les phénomènes de gélification tout aussi bien que le produit initial. Au contraire, l'amylose et les triesters saponifiés ne présentent pas le phénomène de

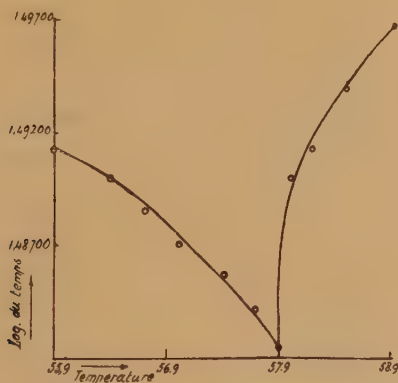


Fig. 4. — Amidon de maïs.

gélification dans l'eau. Il y a lieu de rapprocher ces résultats de nos recherches antérieures sur l'amidon naturel, l'« amylopectine » et l'amylose qui nous avaient amenés à conclure d'une part à l'identité chimique de la matière fondamentale formant l'amidon naturel et de l'« amylopectine », d'autre part à la transformation de la substance fondamentale en amylose. Ces transformations se produisant par chauffage dans l'eau, il était intéressant d'étudier la gélification.

En outre, nous avons vu que le « point de gélification » (pour des grains d'une grandeur à peu près égale) dépend beaucoup de la vitesse du chauffage et de la densité des grains, mais que le phénomène lui-même est caractéristique de la substance fondamentale de l'amidon naturel, et que la

perte de la propriété de gélification va simultanément avec

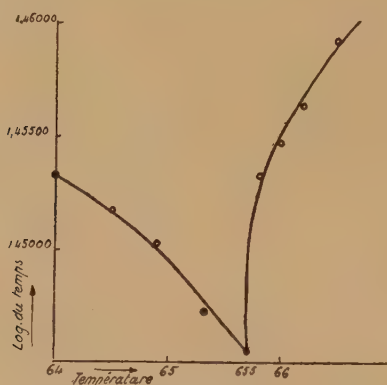


Fig. 5. — Fécule de pomme de terre.

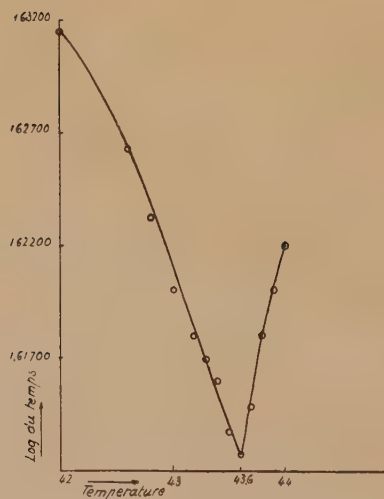


Fig. 6. — « Amylopectine » (Samec).

la formation de l'amylose et la possibilité de triestérification de la substance ($3x$).

Les courbes ci-jointes montrent la marche de la gélification. La formation progressive de l'amylose s'effectue après le changement de la rigidité du système, et la courbe prend d'après ce changement l'allure de la courbe de l'amylose.

Ces courbes ont été tracées à l'aide des résultats suivants :

RÉSULTATS ANALYTIQUES

I. — *Fécule de pomme de terre.*

Température	Log. secondes
55.9	1.49136
56.4	1.48996
56.8	1.48855
57.2	1.48714
57.6	1.48430
57.8	1.48287
57.9	1.48144
58.0	1.48996
58.1	1.49136
58.3	1.49554
58.5	1.49831

II. *Amidon « Maïs ».*

Température	Log. secondes
64.0	1.45332
64.5	1.45179
65.0	1.45025
65.3	1.44871
65.5	1.44560
65.6	1.45332
65.7	1.45484
65.8	1.45637
65.9	1.45939

III. — *Amylopectine d'après Samec.*

Température	Log. secondes
42.	1.63043
42.5	1.62634
42.7	1.62428
43.0	1.61909
43.1	1.61700
43.2	1.61595
43.3	1.61490
43.5	1.61278
43.6	1.61172
43.7	1.61490
43.8	1.61805
43.9	1.62014
44.0	1.62221

IV. — *Amylopectine d'après Ling-Nanji.*

Température	Log. secondes
45.4	1.61172
45.6	1.61066
45.7	1.60959
45.8	1.60746
45.9	1.60638
46.0	1.60959
46.2	1.61172
46.3	1.61278

V. — *Amylose.*

Tempér.	Secondes	Tempér.	Secondes	Tempér.	Secondes
24.5	49.7	25.7	48.4	26.9	47.2
24.7	49.4	25.9	48.3	27.1	47.0
24.9	49.2	26.1	48.2	27.3	46.8
25.1	48.9	26.3	48.0	27.5	46.5
25.3	48.7	26.5	47.7	27.7	46.3
25.5	48.5	26.7	47.5	27.9	46.1

Tempér.	Secondes	Tempér.	Secondes	Tempér.	Secondes
28.1	45.9	37.5	40.5	46.7	36.2
28.3	45.7	37.9	40.3	46.9	36.1
28.5	45.6	38.1	40.2	47.1	36.0
28.7	45.5	38.3	40.1	47.3	35.9
28.9	45.4	38.5	40.0	47.5	35.7
29.1	45.3	38.7	39.9	47.7	35.5
29.3	45.2	39.1	39.8	47.9	35.4
29.5	45.1	39.5	39.7	48.1	35.3
29.9	45.0	39.7	39.6	48.5	35.2
30.3	44.9	40.1	39.5	48.9	35.1
30.7	44.8	40.3	39.4	49.3	35.0
31.1	44.7	40.5	39.3	49.5	34.9
31.5	44.6	40.7	39.2	49.9	34.8
31.7	44.5	40.9	39.1	50.1	34.7
31.9	44.3	41.1	39.0	50.3	34.6
32.1	44.1	41.3	38.9	50.5	34.5
32.3	43.9	41.5	38.8	50.9	34.4
32.5	43.7	41.7	38.7	51.1	34.3
32.9	43.5	41.9	38.6	51.3	34.2
33.1	43.3	42.1	38.4	51.7	34.1
33.5	43.1	42.3	38.3	51.9	34.0
33.7	43.0	42.5	38.1	52.1	33.9
33.9	42.8	42.7	38.0	52.3	33.8
34.1	42.7	42.9	37.9	52.7	33.7
34.3	42.6	43.1	37.7	52.9	33.6
34.5	42.5	43.3	37.6	53.3	33.5
34.7	42.3	43.5	37.5	53.7	33.4
34.9	42.2	43.7	37.4	53.9	33.3
35.1	42.0	43.9	37.3	54.1	33.2
35.3	41.9	44.1	37.2	54.5	33.1
35.5	41.8	44.3	37.1	54.7	33.0
35.7	41.7	44.5	37.0	55.1	32.9
35.9	41.6	44.9	36.9	55.3	32.8
36.1	41.4	45.1	36.8	55.5	32.7
36.3	41.2	45.3	36.7	55.9	32.6
36.5	41.1	45.5	36.6	56.1	32.5
36.7	40.9	45.7	36.5	56.5	32.4
36.9	40.8	45.9	36.4	56.9	32.3
37.1	40.7	46.3	36.3	57.1	32.2

Tempér.	Secondes	Tempér.	Secondes	Tempér.	Secondes
57.3	32.1	64.7	29.5	71.1	26.8
57.5	32.0	64.9	29.4	71.3	26.7
57.7	31.9	65.1	29.3	71.5	26.6
57.9	31.8	65.3	29.2	71.9	26.5
58.1	31.7	65.7	29.1	72.3	26.4
58.3	31.6	65.9	29.0	72.7	26.3
58.5	31.5	66.1	28.9	73.1	26.2
58.7	31.4	66.3	28.8	73.5	26.1
58.9	31.3	66.5	28.7	73.9	26.0
59.3	31.2	66.9	28.6	74.3	25.9
59.7	31.1	67.1	28.5	74.7	25.8
60.1	31.0	67.5	28.4	75.1	25.7
60.7	30.9	67.7	28.3	75.5	25.6
61.1	30.8	67.9	28.2	75.9	25.5
61.5	30.7	68.3	28.1	76.3	25.4
61.9	30.6	68.1	28.0	76.7	25.3
62.1	30.5	68.7	27.9	77.1	25.2
62.3	30.4	68.9	27.8	77.5	25.1
62.7	30.3	69.1	27.7	77.9	25.0
62.9	30.2	69.3	27.6	78.3	24.9
63.1	30.1	69.5	27.5	78.7	24.8
63.5	30.0	69.9	27.4	79.3	24.7
63.7	29.9	70.1	27.3	79.7	24.6
63.9	29.8	70.5	27.1	80.1	24.5
64.1	29.7	70.7	27.0		
64.5	29.6	70.9	26.9		

Nous donnons ci-dessous les points de gélification pour toutes les substances avec lesquelles nous avons travaillé :

VI. — DI-ACÉTATES SAPONIFIÉS D'APRÈS LA PREMIÈRE MÉTHODE

1° Féculé de pomme de terre

Tempér.	Log. secondes
42.3	1.60959
42.5	1.60746
42.7	1.60638
43.0	1.60423
43.2	1.60959
43.4	1.61490
43.7	1.61909

2° Amylopectine d'après Samec

Tempér.	Log. secondes
43.4	1.61278
43.6	1.61066
43.8	1.60853
44.0	1.61490
44.2	1.61805
44.4	1.62221

VII. — DIACÉTATES SAPONIFIÉS D'APRÈS LA DEUXIÈME MÉTHODE

1° *Fécule de pomme de terre*

Tempér.	Log. secondes
43.4	1.61700
43.6	1.61490
43.7	1.61278
43.8	1.61172
43.9	1.61066
44.0	1.61278
44.2	1.61498
44.3	1.61595

2° *Amylopectine d'après Samec*

Tempér.	Log. secondes
42.0	1.64345
42.2	1.64246
42.6	1.64048
42.7	1.63949
42.8	1.63849
42.9	1.64848
43.0	1.64174
43.2	1.64345

3° *Amylopectine d'après Ling-Nanji*

Tempér.	Log. secondes
42.0	1.63949
42.1	1.63749
42.3	1.63548
42.4	1.63347
42.5	1.63649
42.6	1.63849
42.8	1.64048

4° *Amylopectine chauffée à 90°*

Tempér.	Log. secondes
41.8	1.64147
41.9	1.64048
42.0	1.63849
42.1	1.63749
42.2	1.64048
42.3	1.64147
42.5	1.64345

VIII. — DICINNAMATES

1° *L'amidon de Maïs*

Tempér.	Log. secondes
43.5	1.58771
43.7	1.58546
43.8	1.58320
43.9	1.58092
44.0	1.58978
44.3	1.57864
44.5	1.57749
44.7	1.58433
44.8	1.58771
45.0	1.59166

2° *Fécule de pomme de terre*

Tempér.	Log. secondes
42.2	1.63548
42.3	1.63448
42.4	1.63246
42.5	1.63144
42.6	1.63448
42.7	1.63649
42.9	1.63849

3° <i>Amylopectine d'après Samec</i>		4° <i>Amylopectine d'après Ling-Nanji</i>	
Tempér.	Log. secondes	Tempér.	Log. secondes
42.3	1.63043	42.0	1.63347
42.4	1.62941	42.1	1.63246
42.5	1.62737	42.2	1.63144
42.6	1.62634	42.3	1.63043
42.7	1.63043	42.4	1.63347
42.8	1.63144	42.5	1.63548
42.9	1.63246	42.6	1.63749

5° *Fécule de pomme de terre chauffée à 90°.*

Températures	Log. secondes
41.8	1.63949
42.0	1.63749
42.1	1.63548
42.2	1.63749
42.3	1.64048
42.5	1.64147

IX. — BENZOATES.

1° <i>Fécule de pomme de terre</i>		2° <i>Amylopectine d'après Samec</i>	
Tempér.	Log. secondes	Tempér.	Log. secondes
39.5	1.62325	39.7	1.61490
39.7	1.62118	39.9	1.61172
39.9	1.61805	40.1	1.60959
40.1	1.61490	40.3	1.60638
40.2	1.61171	40.4	1.61066
40.3	1.61595	40.5	1.61384
40.5	1.61909	40.7	1.61805
40.7	1.62221		
40.8	1.62531		

Conclusions. — Il est à remarquer, que le point de gélification de l'amidon de fécule de pomme de terre est 57°9 ;

celui de l' « amylopectine » de Samec, 43°6, celui de l'amylopectine de Ling-Nanyi, 45°9, celui enfin des produits de saponification des diesters acétique, cinnamique et benzoïque 40°2-43°9. Par la détermination du point de gélification nous avons encore une preuve que ces produits de saponification sont de l'amidon non modifié.

CHAPITRE VI

CINNAMYLATION

Reich (31) a donné une méthode d'estérification (cinnamylation) pour le glycogène que nous avons, en collaboration avec lui, appliquée à l'estérification de l'amidon (32), afin de comparer les résultats obtenus avec ceux que donnent l'acétylation.

L'estérification de l'amidon par introduction des groupements cinnamyle à l'aide de cette méthode, s'accomplit avec une grande facilité. La réaction se poursuit dans un milieu rigoureusement exempt d'eau et d'acide libre. Les réactifs employés pour l'estérification doivent être purs et rigoureusement secs.

Techniques. — La cinnamylation de l'amidon se fait de la façon suivante : on refroidit à 0°, 100 g. de pyridine pure, sèche, et on ajoute 16 g. de chlorure de cinnamyle cristallisé sec. On laisse 30 minutes à 0° et on ajoute ensuite 4 g. de fécule de pomme de terre (desséchée à 80° dans le vide de 1 mm. sur P₂O₅). On laisse le tout prendre lentement la température du laboratoire et, après une heure, on chauffe progressivement, dans un thermostat, à 75°. Les durées de chauffage ont été de 24 à 120 heures. Le produit d'addition est séparé des esters formés par l'alcool éthylique (400 cm³). On lave les esters plusieurs fois à l'alcool et finalement à l'éther anhydre.

Nous avons fait les dosages des groupes cinnamyle par le dosage du carbone par voie humide, car les esters brûlent très difficilement, et, d'après le carbone, nous avons calculé les groupes cinnamiques. Pour doser les groupes cinnamiques et prendre le pouvoir rotatoire, on prépare la substance d'une manière analogue à celle que nous avons indiquée pour les acétates.

Résultats d'analyse. — Par cinnamylation comme par acétylation on obtient, en partant de l'amidon naturel, un dérivé diestérifié et en partant de l'amylose, un dérivé triestérifié. L'amylopectine donne également un dérivé diestérifié.

En outre, nous avons étudié la transformation que subit la matière fondamentale du grain d'amidon par chauffage à 90° dans l'eau pendant 30 minutes. Après chauffage d'une suspension à 3 o/o de substance primitive (fécule de pomme de terre et amylopectine) dans l'eau, l'empois formé est précipité par l'alcool, lavé et desséché comme nous l'avons déjà indiqué dans le chapitre de la préparation des substances.

La récupération du produit est théorique. Le produit récupéré est ensuite soumis à l'estérification. On obtient aux dépens du produit chauffé dans l'eau pendant 30 à 90 minutes un mélange de di et tricinnamate qui ont pu être séparés par le chloroforme, comme nous l'avons déjà dit pour les acétates. La fécule de pomme de terre chauffée donne 53 o/o de dicinnamate et 42 o/o de tricinnamate.

Dans un autre cas, le chauffage dans l'eau de la même suspension a été prolongée pendant deux heures et le rendement de tricinnamate a été de 80 o/o, celui de dicinnamate de 20 o/o. On voit donc que parallèlement au temps de chauffage dans l'eau, la matière fondamentale du grain d'amidon se transforme progressivement en amylose.

Nous donnerons maintenant quelques explications sur la marche de la cinnamylation.

Nous avons séparé complètement les esters formés après 48 et 96 heures et nous avons renouvelé l'estérification dans les conditions initiales, pour montrer que la vitesse de la réaction ne dépend pas de l'appauvrissement du produit d'addition pyridine-cynnamyle-chlorure-pyridine. Notons qu'après chaque séparation, c'est-à-dire après 24, 48, 72, 96 et 120 heures, nous avons traité les esters formés par le chloroforme pour séparer le diester du triester.

Les courbes suivantes montrent la marche de la réaction :

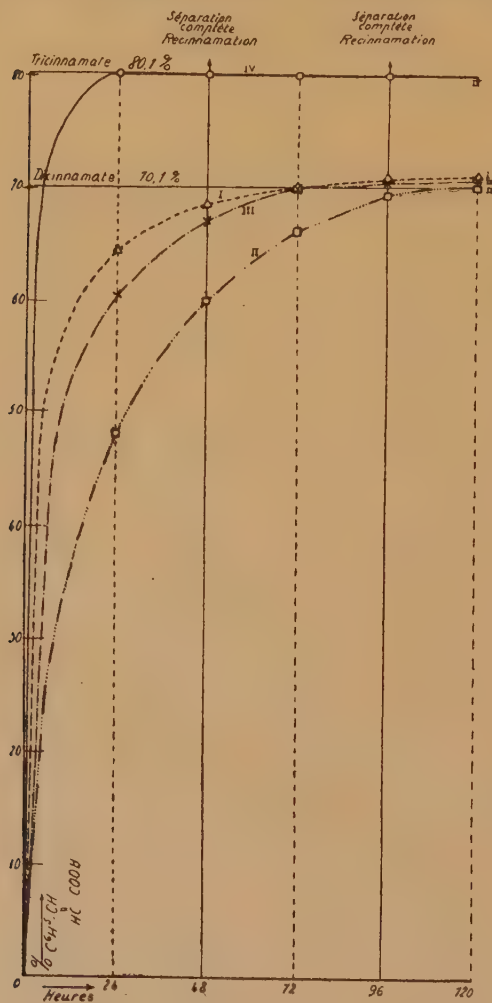


Fig. 7. — Marche de la cinnamylation à 75°. I, fécule de pomme de terre (Groult); II, amidon de maïs; III, amylopectine (préparé d'après Samec); IV, amylose (préparé d'après Samec).

Ces courbes ont été tracées à l'aide des résultats analytiques résumés dans les tableaux suivants :

Fécule de pomme de terre chauffée pendant 30 minutes à 90° C.

Durée de cymna- mylation heures	Partie insoluble dans le chloroforme				Partie soluble dans le chloroforme				Rendement brut du dérivé cinnamylé
	g. de subst.	g. CO ₂	Acide cinnam. o/o	Rende- ment o/o	g. de subst.	g. CO ₂	Acide cinnam. o/o	Rende- ment o/o	
48	0,1764	0,3948	50,0	53	0,3142	0,6553	80,10	42	95
96	0,2679	0,6727	70,5	98	—	—	—	—	98
120	0,1279	0,3199	70,1	97	—	—	—	—	97

« Amylopectine » d'après Ling-Nanji.

Durée de cinnamyla- tion heures	Partie insoluble dans le chloroforme				Partie soluble dans le chloroforme				Rendement brut du dérivé cinnamylé
	g. de subst.	g. CO ₂	Acide cinnam. o/o	Rende- ment o/o	g. de subst.	g. CO ₂	Acide cinnam. o/o	Rende- ment o/o	
24	0,1865	0,4364	60,5	93	0,2170	0,5709	80,1	4	97
48	0,2296	0,5435	67,0	91	0,2101	0,5511	80,1	+ $\frac{9}{13}$	100
72	0,2569	0,6428	70,2	96	—	—	—	—	96
96	0,2850	0,7081	70,5	97	—	—	—	—	97
120	0,3501	0,8822	71,20	95	—	—	—	—	95

« *Amylopectine* » d'après Samec.

Durée de cinnamyl- ylation heures	Partie insoluble dans le chloroforme			Rendement o/o
	g. de substance	g. CO ²	Acide cinnamique o/o	
24	0,1875	0,4464	60,5	98
48	0,2321	0,5720	67,0	97
72	0,2976	0,7483	70,5	98
96	0,1582	0,3961	70,2	97
120	0,2526	0,6354	71,2	95

« *Amylose* » d'après Samec.

Durée de cinnamyl- ylation heures	Partie soluble dans le chloroforme			Rendement o/o
	g. de substance	g. CO ²	Acide cinnamique o/o	
24	0,2850	0,7475	80,10	97
48	0,2010	0,5286	80,10	98
72	0,2117	0,5574	80,2	96
96	0,3392	0,8899	79,9	97

Amidon de maïs dégraissé.

Durée de cinnamyla- tion heures	Partie insoluble dans le chloroforme				Partie soluble dans le chloroforme				Rendement brut du dérivé cinnamylé
	g. de subst.	g. CO ₂	Acide cinnam. o/o	Rende- ment o/o	g. de subst.	g. CO ₂	Acide cinnam. o/o	Rende- ment o/o	
24	0,1412	0,3151	48,38	95	—	—	—	—	95
48	0,1838	0,4363	59,88	92	0,2484	0,6510	80,0	6	98
72	0,1317	0,3234	66,4	97	—	—	—	—	97
96	0,2842	0,7093	69,4	98	—	—	—	—	98
120	0,2744	0,6883	70,6	94	—	—	—	—	94

Fécule de pomme de terre dégraissée.

Durée de cinnamylat heures	Partie insoluble dans le chloroforme				Partie soluble dans le chloroforme				Rendement brut du dérivé cinnamylé
	g. de subst.	g. CO ₂	Acide cinnam. o/o	Rende- ment o/o	g. de subst.	g. CO ₂	Acide cinnam. o/o	Rende- ment o/o	
24	0,1518	0,3471	64,4	92	0,0905	0,2380	80,10	6	98
48	0,1768	0,4177	68,5	83	0,1003	0,2633	80,0	+ 13 19	95
72	0,1918	0,4846	70,2	97	—	—	—	—	97
96	0,2669	0,6753	70,8	96	—	—	—	—	96
120	0,2182	0,5481	71,9	94	—	—	—	—	94

Il est à remarquer que le tricinnamate d'amylose a un pouvoir rotatoire gauche dans le chloroforme de :

$$[\alpha]_D^{24} = -187,1 \text{ (c. = 0,45 o/o),}$$

que dans le même solvant, le tricinnamate de fécule de pomme de terre donne : $[\alpha]_D^{24} = -186,7 \text{ (c. = 0,3 o/o),}$

que le tricinnamate de maïs donne : $[\alpha]_D^{24} = -186,3 \text{ (c. = 0,35 o/o),}$

que la fécule de pomme de terre chauffée à 90° donne : $[\alpha]_D^{24} = -185,7 \text{ (c. = 0,4 o/o),}$

enfin que l'amylopectine chauffée à 90° donne : $[\alpha]_D^{24} = -186,1 \text{ (c. = 0,35 o/o).}$

Solubilité. — Tous les tricinnamates sont solubles dans la pyridine, le chloroforme, le bromoforme, l'acétone, l'anisole, la tétraline, le nitrobenzène, l'alcool benzylique. Ils ne sont pas solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'éther de pétrole.

Le dicinnamate ne se dissout pas dans les solvants ordinaires de la chimie. Il se gonfle dans le chloroforme, la pyridine et le bromoforme par exemple.

Saponification. — Par la saponification des tricinnamates (par la méthode que nous avons déjà indiquée) on obtient de l'amylose (coloration avec l'iode, solubilité dans l'eau et pouvoir rotatoire dans l'eau).

Pouvoir rotatoire des triesters saponifiés : de la fécule de pomme de terre : $[\alpha]_D^{23} = +189,0 \text{ (c. = 0,4 o/o),}$

de l'amylose : $[\alpha]_D^{22} = +188,1 \text{ (c. = 0,6 o/o),}$

de la fécule de pomme de terre chauffée à 90° : $[\alpha]_D^{22} = +187,8 \text{ (c. = 0,5 o/o).}$

de l'amylopectine chauffée à 90° : $[\alpha]_D^{22} = +187,5 \text{ (c. = 0,38 o/o).}$

Par la saponification du dicinnamate on aboutit à un produit qui se comporte comme la matière dont nous sommes

parti (insolubilité dans l'eau, coloration avec l'iode et gélification).

Conclusion. — Par cinnamylation comme par acétylation on obtient en partant de l'amidon naturel, un dérivé distérifié et en partant de l'amylose un dérivé triestérifié.

L'amylopectine se comporte également comme la matière fondamentale du grain d'amidon, c'est-à-dire qu'elle donne un dicinnamate.

CHAPITRE VII

BENZOYLATION (33)

Nous avons effectué la benzylation à l'aide de N-benzoyl-N-chloro benzoyl pyridine, produit d'addition déjà préparé et isolé par Einhorn (34) et par Minani (35).

Technique. — 3 g. de substance initiale (desséchée préalablement à 80° à la pression de 1 mm. sur P^2O^5) sont ajoutés à un mélange de 100 cm³ de pyridine (pure, anhydre) et 8 cm³ de chlorure de benzoyle pur. La benzylation se fait à 75° en agitant fréquemment. On sépare le chlorure de benzoyle et le benzoyl chloro-pyridine par l'alcool absolu (400 cm³). On filtre et on lave soigneusement avec de l'alcool absolu chaud, puis avec de l'éther anhydre.

La préparation des substances pour le dosage des groupes benzoyle et pour le pouvoir rotatoire est la même que pour les acétates et les cinnamates. On ne peut doser les groupes benzoyle, difficiles à saponifier, dans les mêmes conditions que les groupes acétyle. C'est pourquoi nous avons élaboré une méthode de titration des groupes benzoyle. Nous avons opéré de la manière suivante :

On met 0,3-0,5 g. de benzoate avec 25 cm³ de méthylate de sodium $n/2$ (préparé en dissolvant Na dans l'alcool méthylique absolu) dans un Erlenmeyer rodé muni d'un réfrigérant d'Allihn et préservé de l'humidité par un tube contenant du $CaCl^2$ et on chauffe au bain-marie pendant 30-40 minutes en agitant fréquemment.

On verse dans 70-80-cm³ d'eau et on chauffe au bain-marie pendant 15-20 minutes, puis on neutralise par SO^2H^2 $n/2$ l'excès de méthylate de sodium après avoir ajouté 2-3 gouttes de SO^4H^2 $n/2$. On chasse l'alcool qui empêche la titration des groupes benzoyle, en chauffant avec précaution à feu nu et en maintenant le volume à 50 cm³ environ par addition

d'eau distillée. Enfin on titre par SO^4H^2 $n/2$. Le processus de saponification peut être expliqué ainsi : tout d'abord il y a formation d'ester méthylique puis cet ester, saponifié par addition d'eau, donne avec l'alcali libre du benzoate de soude.

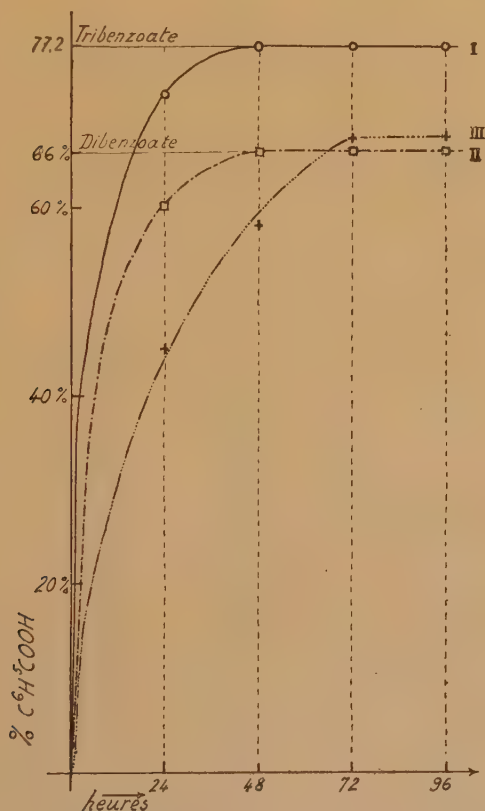


Fig. 8. — I, Amylose (préparée d'après Samec). II, Amylopectine (préparée d'après Samec). III, Féculé de pomme de terre.

Résultats d'analyses. — Les courbes ci-jointes montrent la marche de la benzoylation.

Nous avons tracé ces courbes d'après les résultats analytiques de la titration des groupes benzoyle.

Fécule de pomme de terre dégraissée.

Durée de la benzoyla- tion heures	Avant fractionnement				Après fractionnement							
	Mélange des di et triesters				diester				triester			
	g. de subst.	NaOH n/1 cm ³	C ⁶ H ⁵ COOH après saponif. o/o	Rende- ment brut du dérivé benzoylé o/o	g. de subst.	NaOH n/1 cm ³	C ⁶ H ⁵ COOH après saponif. o/o	Rende- ment o/o	g. de subst.	NaOH n/1 cm ³	C ⁶ H ⁵ COOH après saponif. o/o	Rende- ment o/o
24	0,3587	1,35	45,3	98								
48	0,6428	3,05	57,8	95								
72	0,5283	2,93	67,5	95								
96	0,3035	1,69	67,8	96	0,3070	1,66	65,9	80	0,2828	1,80	77,3	16

« Amylose » d'après Samec.

Durée de benzoylet. heures	g. de substance	NaOH $n/1$ cm^3	$\text{C}^6\text{H}_5\text{COOH}$ après saponification o/o	Rendement o/o
24	0,5397	3,19	72,10	98
48	0,5107	3,24	77,3	97
72	0,5032	3,185	77,2	95
96	0,4375	2,78	77,4	95

« Amylopectine ».

Durée de benzoylet. heures	g. de substance	NaOH $n/1$ cm^3	$\text{C}^6\text{H}_5\text{COOH}$ après saponification o/o	Rendement o/o
24	0,5702	2,80	60	97
48	0,6577	3,56	66,10	96
72	0,6647	3,60	66,0	98
96	0,6237	3,38	66,10	95

Si on isole l'ester benzoïque en un point quelconque de la courbe et si on refait la benzylation avec un nouveau mélange de réactifs, l'allure de la courbe ne change pas.

Solubilité. — Le tribenzoate est soluble dans la pyridine, le chloroforme, l'acétone, l'alcool benzylique, l'anisol, le bromoforme, l'acétate d'acétyle, la tétraline, le nitrobenzène et l'aniline. Il est insoluble dans l'eau, l'éther et les alcools méthylique, éthylique, propylique, isoamylique et octylique.

Le dibenzoate est insoluble dans les solvants habituels.

Pouvoir rotatoire des tribenzoates. — Pouvoir rotatoire du tribenzoate d'amylose dans le chloroforme : $[\alpha]_D^{22} = +80,3$ (c. = 0,6 o/o).

Pouvoir rotatoire du tribenzoate de fécule de pomme de terre : $[\alpha]_D^{22} = + 80,3$ (c. = 0,5 o/o).

Saponification. — Par saponification des dibenzoates par la méthode que nous avons indiquée, on obtient un produit qui se comporte comme l'amylopectine (insolubilité dans l'eau, coloration avec l'iode et gélification), tandis que par saponification des tribenzoates on obtient de l'amylose (solubilité dans l'eau, coloration en bleu, et pouvoir rotatoire).

Le pouvoir rotatoire de l'amylose préparé à partir de l'amidon est de : $[\alpha]_D^{22} = + 189,0$ (c. 0,5 o/o),

celui de l'amylose obtenu par saponification du tribenzoate d'amylose est de : $[\alpha]_D^{22} = + 189,6$ (c. 0,45 o/o).

et celui du produit de saponification d'un tribenzoate de fécule de pomme de terre : $[\alpha]_D^{22} = + 189$.

Conclusion. — L'étude de l'acétylation et de la cinnamylation de l'amidon naturel, d'une part, et de l'amylose, d'autre part, a conduit à considérer l'amylose comme un produit de transformation de la substance primaire et l'amylopectine comme chimiquement identique à la substance fondamentale de l'amidon, donnant par estérification un produit final diestérifié. Cette transformation de l'amidon en amylose est caractérisée par la libération d'un groupement oxhydrile.

Il y a deux hypothèses qui permettent d'expliquer cette libération : la destruction d'une liaison entre les molécules de glucose, où la transformation stéréochimique d'un des groupements oxhydrile des molécules de glucose constituant la substance fondamentale de l'amidon naturel.

CHAPITRE VIII

BENZOYLATION DE L'AMIDON SOLUBLE

L'amidon ne se décompose pas directement en oses mais donne toujours, pendant sa décomposition, des produits intermédiaires dont la structure est mal connue. L'amidon soluble est formé de plusieurs de ces produits et c'est la raison qui nous a conduit à l'étude de leurs esters. Nous avons donc fait des esters benzoïques de l'amidon soluble de Poulenc (d'après Zulkowsky) et nous avons opéré de la manière suivante :

Technique. — 7 g. de substance desséchée préalablement à 80° à la pression de 1 mm. sur P_2O_5 , sont ajoutés à un mélange de 150 cm³ de pyridine pure anhydre et de 27 g. de chlorure de benzoyle en maintenant la température de la réaction à 65°-68°.

Tout d'abord on abandonne le flacon rodé contenant le mélange dans une étuve à 65°-68° pendant 12 heures. Puis on le met dans une bombe à chauffage électrique (à la même température, naturellement) et on agite sur une machine à agiter pendant 6-7 heures. On laisse ensuite le flacon 12 heures à l'étuve à 65°-68°. La benzylation est terminée. On met alors le flacon à la glacière à 0° pendant 18-20 heures et on filtre, sur filtre en verre léna G4, le précipité qui s'est formé. On a ainsi deux parties, un précipité et un filtrat.

I. — ETUDE DU PRÉCIPITÉ. — Ce précipité contient de l'amidon soluble non transformé, un peu d'ester de l'amidon soluble et surtout les produits d'addition de la pyridine. On dissout ces derniers dans l'alcool absolu où ils sont très solubles et

où ne se dissolvent pas les esters de l'amidon soluble et l'amidon soluble restant.

Il convient alors de reprendre l'estérification, mais en se plaçant cette fois dans les conditions que nous avons décrites pour la fécule de pomme de terre, c'est-à-dire à 75°. On obtient alors l'estérification finale du précipité qui donne un mélange de di et tribenzoate qu'on sépare par le chloroforme.

On a ainsi deux fractions qui nous donnent les résultats analytiques suivants :

1° Dosage des groupes benzoyle :

Grammes de substance	NaOH $n/1$ cm ³	C ⁶ H ⁵ .COOH après saponification o/o
1° Produit insoluble dans CHCl ³		
0,5345	2,90	66,2
0,5547	3,00	66,3
2° Produit soluble dans CHCl ³		
0,5203	3,32	77,4
0,5447	3,46	77,4

Calculé pour un dibenzoate C⁶H⁵O⁵(C⁶H⁵CO)², 66 o/o d'acide benzoïque.

Calculé pour un tribenzoate C⁶H⁵O⁵(C⁶H⁵CO)³, 77,2 o/o d'acide benzoïque.

2° Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Grammes de substance	Grammes CO ²	C o/o	Grammes H ² O	H o/o
1° Produit insoluble dans CHCl ³				
0,0594	0,1418	65,10	0,0267	5,00
0,0586	0,1400	65,16	0,0267	4,95
2° Produit soluble dans CHCl ³				
0,0723	0,1813	68,4	0,0293	4,50
0,0415	0,1038	68,2	0,0176	4,70

Calculé pour un dibenzoate : C = 64,9 o/o ; H = 4,90 o/o.

Calculé pour un tribenzoate : C = 68,35 o/o ; H = 4,64 o/o.

3° Pouvoir rotatoire du tribenzoate dans le chloroforme :

$$[\alpha]_D^{23} = + 80 \text{ (c. = 1,2 o/o)}.$$

4° Rendement : dibenzoate 2,4 o/o ; tribenzoate 3,0 o/o.

Nous sommes ici en présence d'un dibenzoate et d'un tribenzoate ; le premier, comme le dibenzoate de l'amidon naturel n'est pas soluble dans les solvants habituels de la chimie organique, et le deuxième est soluble dans les mêmes solvants que le tribenzoate d'amylose.

On peut conclure que le dibenzoate se comporte comme le dibenzoate d'amidon naturel et le tribenzoate que nous appellerons tribenzoate A, se comporte, d'après la solubilité et le pouvoir rotatoire, comme un tribenzoate d'amylose.

II. — Etude du filtrat.

Première fraction. — On concentre le filtrat dans le vide à la température de 34°-40°. On dissout le résidu dans 50-60 cm³ de chloroforme, on verse cette solution dans 500-600 cm³ de toluène pur et on laisse à 0° pendant 24 heures. Il se forme un précipité (fraction 1) contenant un ester de l'amidon soluble et des traces de produit d'addition de la pyridine. Le précipité, séparé par filtration, est repris par l'alcool absolu qui dissout les produits d'addition de la pyridine. On filtre, et l'ester qui reste sur le filtre est dissout dans le chloroforme. Après une nouvelle filtration, le filtrat est traité, soit par l'hexane de pétrole (de préférence), soit par l'éther de pétrole. L'ester se précipite. On le recueille et on le sèche par l'éther anhydre.

Pour le débarrasser de traces des autres esters, que nous étudierons ensuite, on le redissout dans le chloroforme et on le reprécipite par le tétrachlorure de carbone. Il convient de prendre un volume de chloroforme pour deux volumes de tétrachlorure de carbone, afin que la précipitation soit totale.

Les résultats analytiques sont les suivants :

1° Dosage des groupes benzoyle :

Grammes de substance	NaOH $n/1$ cm.	C ⁶ H ⁵ COOH après saponification o/o
0,5220	3,28	77
0,3877	2,42	77,1

Calculé pour un tribenzoate : 77,2 o/o d'acide benzoïque.

2° Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Grammes de substance	Grammes CO ₂	C o/o	Grammes H ₂ O	H o/o
0,0742	0,1855	68,34	0,0303	4,54
0,0810	0,2028	68,28	0,0341	4,78

Calculé pour un tribenzoate : C = 68,35 o/o ; H = 4,64 o/o.

3° Pouvoir rotatoire dans le chloroforme $[\alpha]_D^{23} = + 95,3$.

4° Point de fusion : 187°.

5° Rendement : 8,5 o/o.

Nous sommes ici en présence d'un tribenzoate. Il est soluble dans les mêmes solvants que le tribenzoate d'amylose (tribenzoate A) mais sa solubilité est plus grande que celle du tribenzoate d'amylose. Par exemple, le tribenzoate d'amylose a une solubilité maxima dans le chloroforme de 1-1,2 o/o à la température de 22°, tandis que le nouveau tribenzoate a une solubilité maxima de 2,5-3 o/o. Il est encore soluble dans le benzène, tandis que le tribenzoate A ne l'est pas. Il n'est pas soluble dans l'eau, l'éther, l'éther de pétrole, l'hexane de pétrole, ni dans les alcools méthylique, éthylique, isoamylque et octylique. Nous appellerons ce tribenzoate, tribenzoate B.

Deuxième fraction. — Le toluène mélangé de chloroforme d'où la première fraction a été précipitée est distillé dans le vide à 35°-40°. On obtient un résidu sec qu'on dissout dans 80-90 cm³ de chloroforme et qu'on reprécipite par 1800-1900 cm³ d'alcool absolu en laissant en contact 24 heures à 0°.

Le précipité lavé à l'alcool absolu est alors dissout dans le toluène (200-250 cm³ à 0° pendant 48 heures). On filtre et

on ajoute au filtrat de l'hexane de pétrole qui détermine un nouveau précipité. Celui-ci est dissous dans le chloroforme. On ajoute le double du volume de tétrachlorure de carbone. Après filtration on précipite une deuxième fois par l'hexane de pétrole et l'on obtient la fraction 11.

Pour faire les différents dosages, on dissout cette fraction à 75° - 80° dans le xylène d'où elle reprécipite après 24-36 heures à la glacière à 0° .

On la filtre sur filtre en verre Iéna G4 refroidi à 0° .

Les résultats analytiques sont les suivants :

1^o Dosage des groupes benzoyle :

Grammes de substance	NaOHn/1 cm.	C ⁶ H ⁵ COOH après saponification o/o
0,6146	4,32	83,7
0,4965	3,39	83,4

Calculé pour un octobenzoate C¹²H¹⁴O¹¹(C⁶H⁵CO)⁸ : 83,1 o/o d'acide benzoïque.

2^o Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Grammes de substance	Grammes CO ²	C o/o	Grammes H ² O	H o/o
0,0705	0,1805	69,80	0,0294	4,6
0,0593	0,1519	69,85	0,0248	4,64

Calculé pour un octobenzoate : C = 69,5 o/o ; H = 4,6 o/o.

3^o Pouvoir rotatoire dans le chloroforme $[\alpha]_D^{23} = + 70,6$ (c. = 0,9 o/o).

4^o Point de fusion = 181° .

5^o Poids moléculaire par cryoscopie :

a) Dans le benzène : Substance : 0 g. 3532 ; Benzène : 24 g. 780 ; $\Delta = 0,006$.

b) Dans le bromoforme : Substance : 0 g. 4670 ; Bromoforme : 50 g. 599 ; $\Delta = 0,007$.

Cet abaissement de température est très faible et ne nous permet pas de calculer le poids moléculaire.

6^o Rendement 78,5 o/o.

Nous sommes ici en présence de l'octobenzoate d'un

bioside (¹). La solubilité du tétra (octo) benzoate est grande si on la compare à celle des autres esters. Dans le chloroforme, le benzène, le bromoforme, l'anisol elle est, à la température du laboratoire, de 5 o/o à 8 o/o.

L'octobenzoate n'est pas soluble dans l'éther, l'éther de pétrole, l'hexane de pétrole, l'eau, ni dans les alcools méthylique, éthylique, isoanilique et octylique.

Saponification des esters obtenus. — Par saponification du dibenzoate, on obtient un produit qui se comporte comme l'amidon non transformé (insolubilité dans l'eau, coloration bleu-violet avec l'iode et gélification).

Par la saponification du tribenzoate A, on obtient de l'amylose (solubilité dans l'eau 1 o/o), coloration bleue par l'iode et pouvoir rotatoire dans l'eau : $[\alpha]_D^{23} = + 189,4$ (c. = 0,90 o/o).

Par la saponification du tribenzoate B, on obtient un produit qui est soluble dans l'eau à la température du laboratoire (4,5 o/o). Cette solution peut être précipitée par l'alcool à 75 o/o. En solution dans l'eau, ce produit de saponification se colore en rouge-brun par l'iode et a un pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D^{22} = + 167,3$ (c. = 0,7 o/o) et n'a pas de pouvoir réducteur d'après la méthode de G. Bertrand.

Par saponification de l'octo (tétra) benzoate, on obtient un produit facilement soluble dans l'eau à la température du laboratoire (8-10 o/o) et il reprécipite de cette solution par l'alcool à 85-90 o/o. Son pouvoir rotatoire dans l'eau est de : $[\alpha]_D^{23} = + 152,6$ (c. = 0,8 o/o).

En solution dans l'eau ce produit de saponification se colore en brun par l'iode et n'a pas de pouvoir réducteur d'après la méthode de G. Bertrand. Ce n'est donc pas du maltose.

(¹) Le terme bioside est employé (proposition de nomenclature internationale) pour remplacer ceux de biose ou de disaccharide jusqu'ici usités.

Hydrolyse comparée du bioside et du maltose. — Il était intéressant de chercher s'il existait une relation entre le bioside et le maltose, par exemple de voir, si le bioside ne se transformerait pas d'abord en maltose, puis ne donnerait pas aux dépens du maltose, du glucose.

Nous avons donc étudié comparativement l'hydrolyse du bioside et du maltose.

L'hydrolyse est représentée par l'équation :



et l'on sait que la loi d'action de masses nous indique que la vitesse de cette hydrolyse est, à chaque instant, proportionnelle au produit des concentrations *de l'eau et du sucre non hydrolysé*. Si l'eau est en grand excès et son volume constant, la vitesse d'hydrolyse doit être simplement proportionnelle à la concentration du sucre, c'est-à-dire que l'équation de vitesse de cette réaction monomoléculaire est :

$$-\frac{dc}{dt} = KC \quad \text{ou :} \quad -\frac{dc}{c} = Kdt.$$

c = concentration ; t = temps.

En intégrant cette équation entre les limites $t = 0$ et $t = \theta$, on obtient :

$$-\int \frac{dc}{c} = K \int dt \quad \ln C_0 - \ln C = K\theta$$

$$\frac{\lg C_0 - \lg C}{\theta} = 0,4343 K$$

où K est la constante de vitesse de la réaction.

Dans nos expériences il était nécessaire que la vitesse de la réaction fût la même, donc que la concentration du sucre non hydrolysé restât constante pendant toute la réaction. Nous y sommes parvenu en opérant de façon que, par heure, 14,25 o/o du maltose soit hydrolysé en glucoses. Dans ces conditions, en prenant 1000 mg. de maltose dans 10 cm³ d'acide, nous avons, après une heure, 855 mg. de maltose non hydrolysé. Si après chaque heure on prélève 1 cm³ 5 pour les dosages, on diminue le volume de la solution de

15 o/o ; en calculant combien il reste de maltose non hydrolysé après une, deux, trois, etc., heures, on obtient le tableau suivant où l'on voit que la concentration moyenne du maltose non hydrolysé et, par conséquent, la vitesse de la réaction restent presque constante.

Heures	Volume cm ³	Maltose non hydrolysé mg.		Concentration de maltose non hydrolysé		
		au début de chaque heure	à la fin de chaque heure	au début o/o	à la fin o/o	moyenne o/o
0-1	10	1 000	855	10	8,55	9,25
1-2	8,5	727	622	8,55	7,30	7,90
2-3	7	529	452	7,55	6,45	7
3-4	5,5	384	329	7,10	6,00	6,55
4-5	4	280	239	7,00	6,00	6,50
5-6	2,5	203	173	8,00	7,00	7,50
6-7	1	152	0	15,2	0	7,60

Cette constance de la vitesse de la réaction permet de prouver que la substance étudiée est homogène et qu'entre le produit initial et le produit final il n'y a pas de corps intermédiaires.

L'hydrolyse du maltose et du tétraester de l'amidon soluble saponifié a été effectuée de la manière suivante :

On met, soit 1 g. de maltose dans 10 cm³ d'acide sulfurique $n/2$ à la température de 80°-83°, soit 2 g. 5 de bioside dans 25 cm³ d'acide sulfurique $n/2$ et l'on évalue le cuivre réduit toutes les heures par la méthode de G. Bertrand.

Hydrolyse du maltose. — Exprimons le pouvoir réducteur du maltose par $x'x''x'''$... et celui du glucose formé par $y'y''y'''$... Le cuivre obtenu après chaque titration est la somme du cuivre qui provient du maltose et du cuivre qui provient du glucose, c'est-à-dire qu'après une heure $x' + y' = \text{Cu}' \text{ mg.}$ et qu'après deux heures $x'' + y'' = \text{Cu}'' \text{ mg.}$, etc.

Comme après 7 heures tout le maltose est hydrolysé, il devrait y avoir par heure $100 : 7 = 14,25$ o/o de glucose formé aux dépens de maltose présent, si la quantité de maltose hydrolysé est proportionnelle au temps.

C'est-à-dire, que l'on devrait avoir $y' = 14,25$ o/o, $y'' = 28,5 \dots$, $x' = 85,75$ o/o, $x'' = 71,50$ o/o. C'est bien ce que l'expérience donne :

Heures	MnO ⁴ K $n/10$ cm ³	mg. de cuivre obtenus	mg. de Cu calculé en admettant 14,25 o/o de glucose formé par heure	Différence
1	19,40	123,5	122,0	+ 1,5
2	21,35	135,3	134,4	+ 0,9
3	22,95	145,6	145,2	+ 0,4
4	24,25	154,9	155,0	— 0,1
5	25,85	164,4	163,4	— 1
6	26,85	170,7	170,9	— 0,2
7	27,80	177,0	177,4	— 0,4

La courbe ci-dessous est tracée à l'aide de ces chiffres.

Hydrolyse du bioside. — Le bioside n'a pas de pouvoir réducteur. Supposons que l'hydrolyse de ce produit en glucose se fasse par un produit intermédiaire. Exprimons le poids du produit saponifié par $x, x'' \dots$, celui du produit intermédiaire par $y, y'' \dots$ et celui du glucose formé par $z, z'' \dots$

La quantité de substance que nous prenons pour déterminer le pouvoir réducteur est :

$$x' + y' + z' = 100 \text{ mg.}$$

$$x'' + y'' + z'' = 100 \text{ mg. etc.}$$

La quantité de cuivre obtenue provient seulement de $y, y'' \dots$ et $z, z'' \dots$ car x, x'' n'a pas de pouvoir réducteur. Si un produit intermédiaire existe réellement, le diagramme du cuivre devrait être une courbe (comme pour le maltose)

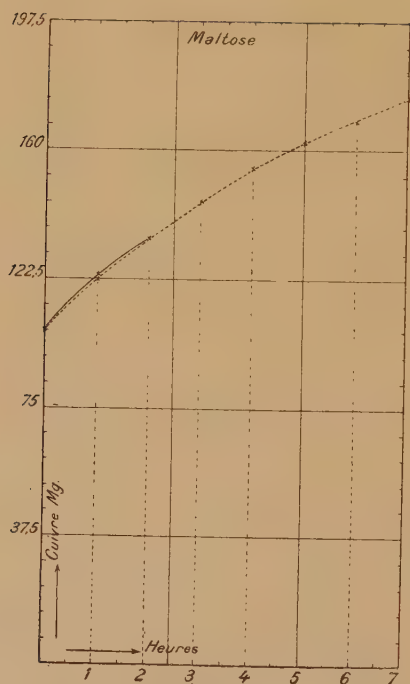


Fig. 9.

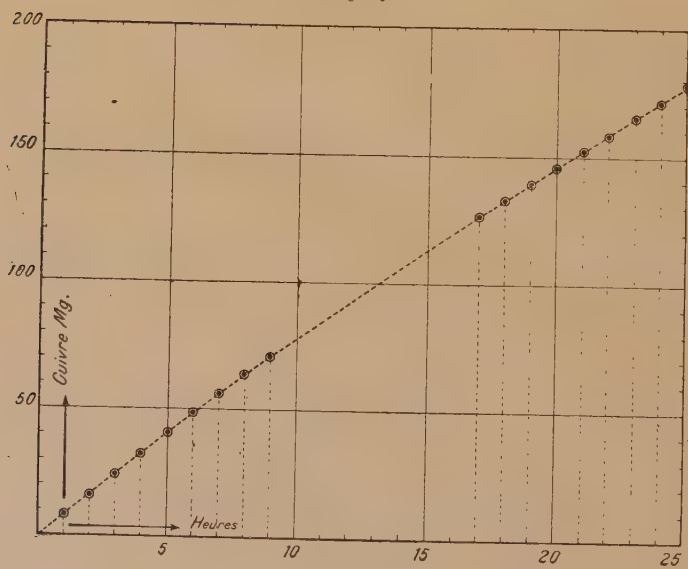


Fig. 10.

mais si $y, y'' \dots = 0$ c'est-à-dire si le produit saponifié s'hydrolyse immédiatement en glucose, $x, x'' \dots$ se placeront sur une courbe dont l'allure est la même que celle du glucose.

La courbe ci-dessus (fig. 10) est tracée à l'aide des chiffres suivants :

Heures	MnO ⁴ K n/10 cm ³	Cu mg.	Glucose o/o	heures	MnO ⁴ K n/10 cm ³	Cu mg.	Glucose o/o
1	1,1	6,95	3,4	17	19,8	125,9	67,7
2	2,55	16,20	8,0	18	20,95	133,4	72,1
3	3,70	23,55	11,6	19	21,95	139,6	76,0
4	5,05	31,80	15,6	20	23,05	146,5	80,2
5	6,35	40,4	20,2	21	23,9	151,9	83,6
6	7,60	48,3	24,3	22	24,85	158,0	87,5
7	8,75	55,5	28,1	23	25,95	165,5	92,2
8	9,85	62,65	31,9	24	27,0	171,7	96,2
9	11,05	70,4	36,1	25	27,85	177	99,5

Le produit de saponification du tétraester de l'amidon soluble se dédouble donc directement, sous l'influence des acides dilués, en glucose.

Conclusion. — La benzoylation donne la possibilité de séparer les produits de dégradation de l'amidon soluble et nous montre que l'amidon soluble contient un peu d'amidon non modifié (2,4 o/o), d'amylose (3 o/o) ordinaire et d'amylose B (8,5 o/o) et surtout un bioside 78,5 o/o qui n'est pas du maltose et qui s'hydrolyse en donnant directement du glucose. Or, comme l'amidon soluble est un amidon dégradé nous voyons que la dégradation a fait passer le nombre de groupes oxhydriles libres à estérifier de 2 à 4 (8).

Nous avons montré que l'amidon soluble donne principalement des tétra (octo) produits.

Les propriétés des esters et des produits de saponification varient avec le nombre d'oxhydriles libres : la solubilité des esters et des produits de saponification augmente avec le

nombre d'oxhydriles libres, le pouvoir rotatoire diminue, la coloration par l'iode passe du bleu-violet, au rouge-brun et enfin au brun. Tous ces corps n'ont pas de pouvoir réducteur.

Nom de la substance	Solubilité dans l'eau o/o	Pouvoir rotatoire dans l'eau	Coloration par l'iode
Amidon	gonflement	»	bleu-violet
Amylose ordinaire	1-1,2 o/o	189	bleu
Amylose B	4-5 o/o	167,3	rouge-brun
Dissacharide	8-10 o/o	152,6	brun

RÉSUMÉ

1° Au cours de la préparation de l'amylopectine de Samec, il est possible, en faisant varier un peu la méthode, d'obtenir des quantités très différentes d'amylose.

2° La méthode d'acétylation de Peiser et de Pringsheim donne naissance à des produits de dégradation de l'amidon : amylose et biose.

La dégradation est d'autant plus forte que la température est plus élevée. Elle est également grande si l'eau libre du produit initial n'est pas enlevée par dessiccation.

3° L'acide acétique et les catalyseurs Cl^2 et SO^2 (méthodes de Fries et d'Haworth) transforment totalement l'amidon en amylose.

Ces trois premiers résultats indiquent déjà qu'au cours de sa préparation et de son estérification, on modifie la matière première.

4° La première méthode d'acétylation que nous avons élaborée donne, aux dépens de l'amidon naturel, un diacétate non encore obtenu. Si l'on prolonge au delà de 200 heures l'acétylation, on obtient, en partie, un triacétate qui correspond à l'amylose. Il en est de même pour l'amylopectine de Samec et de Ling Nanji qui se comporte comme l'amidon naturel.

5° Nous avons préparé des combinaisons de la pyridine et des chlorures des acides acétique, cinnamique et benzoïque qui permettent d'obtenir les esters correspondants des holo-sides.

Les esters benzoïques et cinnamiques n'étaient pas connus.

Les résultats de l'étude de l'estérification de l'amidon natu-

rel, de l'amylopectine et de l'amylose prouvent que l'« amylopectine » est identique à la matière fondamentale de l'amidon.

6° Ceci se trouve confirmé par le fait que l'amidon naturel et l'amylopectine ont un point de gélification, tandis que l'amylose n'en a pas.

7° L'amylose est de l'amidon transformé avec libération d'un troisième oxhydrile.

8° La fécule de pomme de terre contient 16 à 18 o/o d'amylose. Cette amylose doit provenir de l'amidon dégradé au cours de la fabrication.

En effet, par simple chauffage de l'amidon ou de l'amylopectine avec de l'eau, on libère un troisième oxhydrile. Cette libération est accélérée par la présence d'un excès d'ions H^+ ou OH^- à faible concentration.

9° Tous les esters préparés ont pu être saponifiés grâce à une nouvelle méthode de saponification douce, à basse température et en absence d'alcali libre.

On retrouve ainsi les corps dont on est parti.

10° Cette méthode de saponification nous a permis de montrer les transformations produites au cours de l'estérification brutale par les méthodes de Peiser, de Pringsheim, de Friese et d'Haworth.

11° Nous avons donné une méthode de séparation et de caractérisation des produits de dégradation de l'amidon soluble.

Dans l'amidon soluble, on retrouve surtout une bioside non réducteur, de l'amylose A, de l'amylose B et un peu de substance fondamentale de l'amidon. Les propriétés des esters et des produits de saponification varient avec le nombre d'oxhydriles libres.

BIBLIOGRAPHIE

1. Mme GRUSEWSKA. — *Comptes rendus*, **146** (1908), p. 540.
2. H. PRINGSHEIM. — *Bioch. Zeitschr.*, **156** (1925), p. 109.
3. M. SAMEC. — *Kolloidch. Beihefte*, **5** (1913), p. 141.
4. M. SAMEC et A. MAYER. — *Comptes rendus*, **172** (1921), p. 1080.
5. M. SAMEC et A. MAYER. — *Comptes rendus*, **173** (1921), p. 321.
6. WEIMARN. — *Gründzüge der Dispersoidchemie* Dresde (1911).
7. LORENZ. — *Z. analyt. Chem.*, **51** (1912), p. 168.
8. KUHN. — *Z. physiolog. Chem.*, **129** (1923), p. 66.
9. BAUBIGNY et CHAVANNE. — *Comptes rendus*, **136** (1903), p. 1197.
10. RUOSS. — *Z. analyt. Chem.*, **81** (1930), p. 385.
11. LADENBURG. — *Lieb. Ann.*, **135** (1865), p. 1.
12. MESSINGER. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **23** (1890), p. 2756.
13. H. TER-MEULEN et J. HESLINGA. — *Nouvelles méthodes d'analyse chimique organique*. Paris (1931).
14. TH. WEYL et CORNUBERT. — *Les méthodes de la chimie organique*.
15. CLAISEN et ANTWEILER. — *Ber. d. Ges. Chem.*, **13**, (1880), p. 2123.
16. RUPE. — *Lieb. Ann.*, **369** (1909), p. 318.
17. M. SAMEC. — *Kolloidch. Beihefte*, **6** (1914), p. 23.
18. A. R. LING et D. R. NANJL. — *Journ. of Chem. Soc.*, **123** (1923), p. 2666.
19. E. PEISER. — *Z. Physiolog. Chem.*, **161** (1926), p. 214.
20. H. PRINGSHEIM et MEYERSONN. — *Z. Physiolog. Chem.*, **173** (1927), p. 215.
21. R. SUTRA. — *Comptes rendus*, **195** (1932), p. 1079.
22. H. PRINGSHEIM et WOLFSOHN. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **57** (1924), p. 887.
23. H. FRIESE et F. SMITH. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **61** (1928), p. 1975.
24. W. N. HAWORTH, E. L. HIRST et J. J. WEBB. — *Journ. Chem. Soc.*, London, **131** (1928), p. 2681.
25. W. S. REICH. — *Comptes rendus*, **195** (1932), p. 1029.
26. W. S. REICH et A. F. DAMANSKY. — *Comptes rendus Soc. Biol.*, **113** (1933), p. 23.

27. W. S. REICH et A. F. DAMANSKY. — *Comptes rendus*, **196** (1933), p. 1610.
 28. ZIMERMANN et DENNSTEDT. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **19** (1886), p. 75.
 29. W. OSTWALD. — *Kolloid. Zeitschr.*, **25** (1919), p. 26.
 30. W. S. REICH et A. F. DAMANSKY. — *Comptes rendus Soc. Biolog.*, **113** (1933), p. 1496.
 31. W. S. REICH. — *Comptes rendus Soc. Biolog.*, **113** (1933), p. 1134.
 32. W. S. REICH et A. F. DAMANSKY. — *Comptes rendus*, **197** (1933), p. 275.
 33. A. F. DAMANSKY — *Comptes rendus Soc. Biolog.*, **114** (1933), p. 1051.
 34. EINHORN et HOLLONDT. — *Lieb. Ann.*, **301** (1898), p. 101.
 35. MINUMI. — *Gaz. Chim.*, **222**, 1892, p. 213.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Théorie électronique de la valence.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 11 juin 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

